

VŠB – Technická univerzita Ostrava  
Fakulta elektrotechniky a informatiky  
Katedra elektroenergetiky

# **Vodíkové PEM palivové články v systému akumulace elektřiny**

## **Hydrogen PEM fuel cells in the electricity storage system**

## Zadání diplomové práce

Student: **Bc. Matěj Novák**  
Studijní program: N2649 Elektrotechnika  
Studijní obor: 3907T001 Elektroenergetika  
Téma: **Vodíkové PEM palivové články v systému akumulace elektřiny**  
**Hydrogen PEM fuel cells in the electricity storage system**  
Jazyk vypracování: čeština

Zásady pro vypracování:

1. Úvod do problematiky vodíkových technologií
2. Vodík jako energetický nosič, jeho výroba a metody uskladnění
3. Využití vodíku k výrobě elektřiny v palivových článcích
4. Zhodnocení vodíkových technologií jako alternativy systémů akumulace elektřiny

Seznam doporučené odborné literatury:

1. Doucek, A., Tenkrát, D., Dlouhý, P.: Vodíkové hospodářství a možnosti využití vodíku k regulaci obnovitelných zdrojů energie, časopis Paliva, 2010.
2. Barin, A. and col.: Multiple Criteria Analysis for Energy Storage Selection, Journal of Energy and Power Engineering, 2011.
3. Minařík, D.: Implementace palivového článku do fotovoltaického systému. Disertační práce, Ostrava, 2011.
4. Bilíček, P.: Problematika větrných a fotovoltaických zdrojů v distribučních sítích, Diplomová práce, Ostrava, 2011.
5. Ressler, M.: Vizualizace laboratoře palivových článků. Diplomová práce Ostrava, 2018.
6. ESA <<http://www.electricitystorage.org/site/technologies/>>


Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Petr Moldřík, Ph.D.**

Datum zadání: 01.09.2018

Datum odevzdání: 30.04.2019



  
prof. Ing. Stanislav Rusek, CSc.  
vedoucí katedry

  
prof. Ing. Pavel Brandštetter, CSc.  
děkan fakulty

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně. Uvedl jsem všechny literární  
prameny a publikace, ze kterých jsem čerpal.

V Ostravě 30. dubna 2019

Novák

.....

Rád bych poděkoval Ing. Petru Moldříkovi, Ph.D. za cenné rady, věcné připomínky a vstřícnost při konzultacích a vypracování diplomové práce.



## **Abstrakt**

Diplomová práce se zabývá technologií palivových článků v systému akumulace elektrické energie. Toto téma zahrnuje výrobu a skladování vodíku, současné aplikace palivových článků, komerční systémy a porovnání s jinými systémy akumulace elektrické energie. Součástí této práce je měření na akumulačním vodíkovém systému v laboratoři TCO - Vítkovice, který obsahuje pět modulů PEM palivových článků. Z důvodného podezření zhoršené funkce jednoho z modulů byly naměřené hodnoty porovnány s hodnotami plně funkčního modulu palivových článků. Mezi porovnávané elektrické parametry patří elektrický výkon, napětí, účinnost a elektrická energie. Neelektrické parametry pak tvoří spotřeba reakčních plynů, teplota a tepelný výkon. Z naměřených dat je potvrzeno, že měřený modul skutečně vykazuje zhoršené parametry. Pravděpodobnou příčinou sníženého výkonu měřeného modulu je poškození polymerní membrány u čtyř palivových článků. Práce popisuje všechny rozdíly elektrických i neelektrických parametrů měřeného a plně funkčního modulu, odhaluje vadné palivové články měřeného modulu a určuje možnou příčinu jejich poškození.

**Klíčová slova:** Vodíková technologie, PEM palivový článek, Elektrolýza, Úložiště elektrické energie, Komerční PEMFC systémy, Alternativní zdroje energie

## **Abstract**

The diploma thesis deals with fuel cell technology in the electric energy storage system. This includes the production and storage of hydrogen, present fuel cell applications, commercial systems and comparison with other types of electrical energy storage systems. A portion of this thesis includes measurement of accumulation hydrogen system TCO - Vítkovice, which includes five PEM fuel cell modules. Due to the suspicion of function deterioration of one of the modules, the measured values were compared with those of the fully functional fuel cell module. The electrical parameters that have been compared include electrical power, voltage, efficiency and electrical energy. Non-electrical parameters include reaction gases consumption, temperature and heat power. Measured data confirms that the first module actually exhibits impaired parameters. The probable cause of the reduced power of the measured module is the damage to polymer membrane of the four fuel cells. The thesis also describes all differences between electrical and non-electrical parameters of measured and fully functional module, reveals defective fuel cells and determines the possible cause of their damage.

**Key Words:** Hydrogen technology, PEM fuel cell, Electrolysis, Electrical energy storage, Commercial PEMFC systems, Renewable energy

# Obsah

|  |             |
|--|-------------|
| <b>Seznam použitých zkratk a symbolů</b>                         | <b>VIII</b> |
| <b>Seznam obrázků</b>  | <b>IX</b>   |
| <b>Seznam tabulek</b>  | <b>XI</b>   |
| <b>1 Úvod</b>  | <b>1</b>    |
| <b>2 Vodík pro palivové články</b>                               | <b>2</b>    |
| 2.1 Výroba vodíku . . . . .                                      | 3           |
| 2.1.1 Parní reformování zemního plynu . . . . .                  | 3           |
| 2.1.2 Elektrolýza . . . . .                                      | 5           |
| 2.2 Skladování vodíku . . . . .                                  | 8           |
| 2.2.1 Skladování plynného vodíku . . . . .                       | 8           |
| 2.2.2 Skladování kapalného vodíku . . . . .                      | 9           |
| 2.2.3 Skladování vodíku v pevném skupenství . . . . .            | 10          |
| <b>3 Typy palivových článků</b>                                  | <b>12</b>   |
| 3.1 Palivové články s polymerní membránou (PEMFC) . . . . .      | 12          |
| 3.1.1 Princip PEMFC . . . . .                                    | 12          |
| 3.1.2 Konstrukce PEMFC . . . . .                                 | 13          |
| 3.1.3 Elektrické vlastnosti PEMFC . . . . .                      | 15          |
| 3.2 Palivové články s kyselinou fosforečnou (PAFC) . . . . .     | 16          |
| 3.3 Palivové články s alkalickým elektrolytem (AFC) . . . . .    | 17          |
| 3.4 Palivové články s uhlíčitanovou taveninou (MCFC) . . . . .   | 19          |
| 3.5 Palivové články s pevným elektrolytem (SOFC) . . . . .       | 20          |
| <b>4 Současné aplikace PEM palivových článků</b>                 | <b>22</b>   |
| 4.1 Distribuovaná výroba . . . . .                               | 22          |
| 4.1.1 Využití PEMFC jako hlavní zdroj . . . . .                  | 22          |
| 4.1.2 Využití PEMFC jako záložní zdroj . . . . .                 | 23          |
| 4.2 Přenosné aplikace . . . . .                                  | 24          |
| 4.3 Dopravní průmysl . . . . .                                   | 25          |
| <b>5 Komerční systémy na bázi PEMFC</b>                          | <b>27</b>   |
| 5.1 Hybridní meteostanice Istanbul, Turecko . . . . .            | 27          |
| 5.2 Vodíkový systém pro obytné oblasti Ontario, Kanada . . . . . | 28          |
| 5.3 Samostatný PV vodíkový systém v Talghanu, Írán . . . . .     | 29          |
| 5.4 Ekologický skleník Valenzano, Itálie . . . . .               | 30          |

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| 5.5      | Projekt FC Powered RBS . . . . .                                 | 31        |
| <b>6</b> | <b>Laboratorní vodíkový akumulční systém</b>                     | <b>33</b> |
| 6.1      | Měření na reálném systému s PEMFC . . . . .                      | 35        |
| 6.2      | Rozbor naměřených dat . . . . .                                  | 36        |
| 6.3      | Porovnání měřeného modulu PEMFC s plně funkčním . . . . .        | 41        |
| <b>7</b> | <b>Vodíkové technologie jako alternativa akumulace elektřiny</b> | <b>49</b> |
| 7.1      | Baterie . . . . .  | 49        |
| 7.2      | Vodní přečerpávací elektrárna (PHS) . . . . .                    | 50        |
| 7.3      | Setrvačnick (FES) . . . . .                                      | 50        |
| 7.4      | Stlačený vzduch (CAES) . . . . .                                 | 51        |
| 7.5      | Termální energie (TES) . . . . .                                 | 51        |
| <b>8</b> | <b>Závěr</b>   | <b>54</b> |
|          | <b>Literatura</b>  | <b>55</b> |

## Seznam použitých zkratk a symbolů

|              |                                 |  |
|--------------|---------------------------------|--|
| CAES         |                                 | – Compressed air energy storage (Úložiště energie ve stlačeném vzduchu)              |
| CVM          |                                 | – Cell voltage monitoring (Hlídač napětí jednotlivých článků)                        |
| FES          |                                 | – Flywheel energy storage (Úložiště energie za pomoci setrvačníku)                   |
| GDL          |                                 | – Gas Diffusion Layer (Vrstva rozdělující plyn)                                      |
| MEA          |                                 | – Membrane Electrode Assembly (Seskupení membrány a elektrod)                        |
| MCFC         |                                 | – Molten carbonate fuel cell (Palivový článek na bázi tekutých elektrolytů)          |
| PAFC         |                                 | – Phosphoric acid fuel cell (Palivový článek s kyselinou fosforečnou)                |
| PEMFC        |                                 | – Polymer electrolyte membrane fuel cell (Palivový článek s polymerním elektrolytem) |
| PHS          |                                 | – Pumped hydro storage (Přečerpávací vodní elektrárna)                               |
| SOFC         |                                 | – Solid-oxide fuel cell (Palivové články s pevným elektrolytem)                      |
| TES          |                                 | – Thermal energy storage (Uložení energie v teple)                                   |
| UPS          |                                 | – Uninterruptible power supply (Nepřerušitelný zdroj elektrické energie)             |
| WGSR         |                                 | – Water gas shift reaction (Chemická reakce vody a CO)                               |
| YSZ          |                                 | – Yttria-stabilized zirconia (Ytteriem stabilizovaný zirkon)                         |
| $\rho_M^0$   | $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$ | – Hmotnostní hustota energie   |
| $\rho_V$     | $\text{J} \cdot \text{m}^{-3}$  | – Objemová hustota energie   |
| $E_{H_2}$    | $\text{W} \cdot \text{h}$       | – Ekvivalentní množství energie ve spotřebovaném vodíku                              |
| $E_{EL}$     | $\text{W} \cdot \text{h}$       | – Elektrická energie palivového článku   |
| $E_{TEP}$    | $\text{W} \cdot \text{h}$       | – Tepelná energie palivového článku  |
| $P_{TEP}$    | W                               | – Tepelný výkon palivového článku  |
| $P_{EL}$     | W                               | – Elektrický výkon palivového článku   |
| $V_{H_2}$    | Nl                              | – Objem spotřebovaného vodíku  |
| $V_{O_2}$    | Nl                              | – Objem spotřebovaného vzduchu   |
| $V_{H_2O}$   | Nl                              | – Objem produkované vody   |
| $Q_t$        | Ah                              | – Velikost elektrického náboje potřebného pro výrobu 1 molu vodíku                   |
| $U_{rov}$    | V                               | – Rovnovážné napětí chemické reakce probíhající v palivovém článku                   |
| $V_{molH_2}$ | Nl                              | – Objem 1 molu vodíku  |
| $\eta_{PČ}$  | %                               | – Účinnost přeměny vodíku na elektřinu   |

## Seznam obrázků

|    |  |    |
|----|--|----|
| 1  | Výroba vodíku . . . . .  | 3  |
| 2  | Běžný proces parního reformování metanu . . . . .                            | 4  |
| 3  | Alkalický elektrolyzér . . . . .   | 5  |
| 4  | PEM elektrolyzér . . . . .   | 6  |
| 5  | Skladování plynného vodíku . . . . .   | 9  |
| 6  | Kulová nádrž pro skladování kapalného vodíku . . . . .                       | 10 |
| 7  | Skladování vodíku v metalhydridech . . . . .                                 | 11 |
| 8  | Princip palivového článku . . . . .  | 13 |
| 9  | Složení PEM palivového článku . . . . .                                      | 15 |
| 10 | V-A charakteristika PEMFC . . . . .  | 16 |
| 11 | Palivový článek s kyselinou fosforečnou (PAFC) . . . . .                     | 17 |
| 12 | Palivový článek s alkalickým elektrolytem (AFC) . . . . .                    | 19 |
| 13 | Palivový článek s uhlíčitánovou taveninou (MCFC) . . . . .                   | 20 |
| 14 | Palivové články s pevným elektrolytem (SOFC) . . . . .                       | 21 |
| 15 | Obecné schéma systému s PEMFC jako hlavní zdroj . . . . .                    | 23 |
| 16 | Distribuovaný systém s PEMFC jako záložní zdroj . . . . .                    | 24 |
| 17 | Srovnání teoretické účinnosti vozidla s PEMFC oproti bateriím . . . . .      | 26 |
| 18 | Blokové schéma zapojení hybridní meteostanice . . . . .                      | 27 |
| 19 | Blokové schéma vodíkového systému pro obytné oblasti . . . . .               | 28 |
| 20 | PV-vodíkový systém v Talghanu . . . . .                                      | 29 |
| 21 | Blokové schéma ekologického skleníku . . . . .                               | 30 |
| 22 | Rádiové základové stanice v Itálii . . . . .                                 | 31 |
| 23 | Principiální schéma laboratoře vodíkových technologií . . . . .              | 34 |
| 24 | Palivový článek v TCO Vítkovice . . . . .                                    | 34 |
| 25 | Udávaná závislost napětí a výkonu na proudu . . . . .                        | 35 |
| 26 | Změřená závislost napětí a výkonu na proudu . . . . .                        | 36 |
| 27 | Závislost objemu vodíku na výkonu PEMFC . . . . .                            | 37 |
| 28 | Závislost objemu vzduchu na výkonu PEMFC . . . . .                           | 37 |
| 29 | Produkce vody v závislosti na výkonu PEMFC . . . . .                         | 38 |
| 30 | Závislost Energie palivového článku na jeho výkonu . . . . .                 | 39 |
| 31 | Závislost účinnosti PEMFC na výkonu . . . . .                                | 40 |
| 32 | Pořadí palivových článků pro odečet teploty . . . . .                        | 40 |
| 33 | Průběh teploty na jednotlivých PČ při změně výkonu . . . . .                 | 41 |
| 34 | Srovnání výkonu měřeného a plně funkčního modulu PČ . . . . .                | 42 |
| 35 | Srovnání napětí měřeného a plně funkčního modulu PČ . . . . .                | 42 |
| 36 | Srovnání spotřebovaného vodíku měřeného a plně funkčního modulu PČ . . . . . | 43 |
| 37 | Srovnání energie měřeného a plně funkčního modulu PČ . . . . .               | 44 |

|    |   |    |
|----|---|----|
| 38 | Srovnání účinnosti měřeného a plně funkčního modulu PČ . . . . .        | 45 |
| 39 | Srovnání teploty měřeného a plně funkčního modulu PČ . . . . .          | 46 |
| 40 | Srovnání tepelného výkonu měřeného a plně funkčního modulu PČ . . . . . | 47 |
| 41 | Porovnání napětí poškozených a funkčního palivového článku . . . . .    | 48 |
| 42 | Srovnání kapacity druhů úložiště vůči době vybití . . . . .             | 49 |

## Seznam tabulek

|   |  |    |
|---|--|----|
| 1 | Porovnání elektrolyzérů . . . . .                          | 7  |
| 2 | Hlavní typy palivových článků . . . . .                    | 12 |
| 3 | Porovnání možností uskladnění elektrické energie . . . . . | 52 |

# 1 Úvod

Ve své diplomové práci řeším problematiku PEM palivových článků v systému akumulace elektrické energie, což je v dnešní době velice aktuální téma. S rostoucím počtem lidí roste i poptávka po elektrické energii a proto je třeba stávající zdroje rozšiřovat a hledat nové. Kromě nízkých nákladů je velký důraz kladen i na čistotu zdroje vzhledem k životnímu prostředí. Ke všemu je obtížné elektrickou energii skladovat. Všechny tyto problémy by mohly řešit právě palivové články.

Základní princip palivových článků je přeměna chemické energie vázané v palivu a okysličovadlu na elektrickou. Zásadní odlišnosti od baterií je schopnost palivového článku vyrábět elektrickou energii po dobu dodávání reakčních plynů. Celý palivový článek se skládá z katody, anody a membrány, která obě elektrody odděluje. Pro správnou funkci palivového článku je důležité, aby byla membrána elektricky izolována a dovolila prostup pouze kladným iontům. Elektrony jsou nuceny membránu obcházet přes vodivou cestu, kde jsou využity pro výkon práce. Výhodou palivových článků je dobrá účinnost přeměny energie, při které nedochází ke vzniku oxidu uhličitého ani jiným pevným částicím znečišťující životní prostředí. Jestliže je vodík vyroben z elektrické energie pocházející z alternativních zdrojů můžeme říct, že emise palivových článků jsou téměř nulové. Mezi odpadní produkty patří pouze voda a teplo vzniklé při elektrochemické reakci.

Použití alternativních zdrojů přináší řadu obtíží, mezi které patří především nepředvídatelnost a kolísavý charakter výkonu. Tato skutečnost zvyšuje potřebu skladování elektrické energie pro vyšší rovnoměrnost dodávky. Právě z těchto důvodů je ideální použít palivové články v kombinaci s alternativními zdroji elektrické energie, které se obtížně regulují. Přebytek energie z těchto zdrojů může být akumulován výrobou vodíku a při nedostatku elektrické energie je vodík využit v palivovém článku. Mezi nejslibnější technologie patří palivový článek, který využívá jako palivo vodík a jako okysličovadlo kyslík. Vodík použitý pro palivo článku musíme chápat pouze jako médium, které uchovává energii nikoliv jako zdroj. S problematikou palivových článků úzce souvisí i výroba vodíku, bez kterého by palivový článek nemohl fungovat. Protože se vodík v přírodě nevyskytuje volně, musíme pro jeho výrobu dodat vnější energii ve formě tepla nebo elektrické energie, což je často velmi nákladné. Ke všemu je i cena samotných PEMFC vysoká a to především kvůli použití platiny pro katalyzátor. Tyto okolnosti činí vodíkový akumulací systém nedostupný, popř. ekonomicky neefektivní oproti jiným způsobům uložení elektrické energie. Cílem moderního výzkumu je tedy snížit většinu nákladů na provoz a výrobu palivových článků a tudíž zpřístupnit tuto technologii širší veřejnosti.

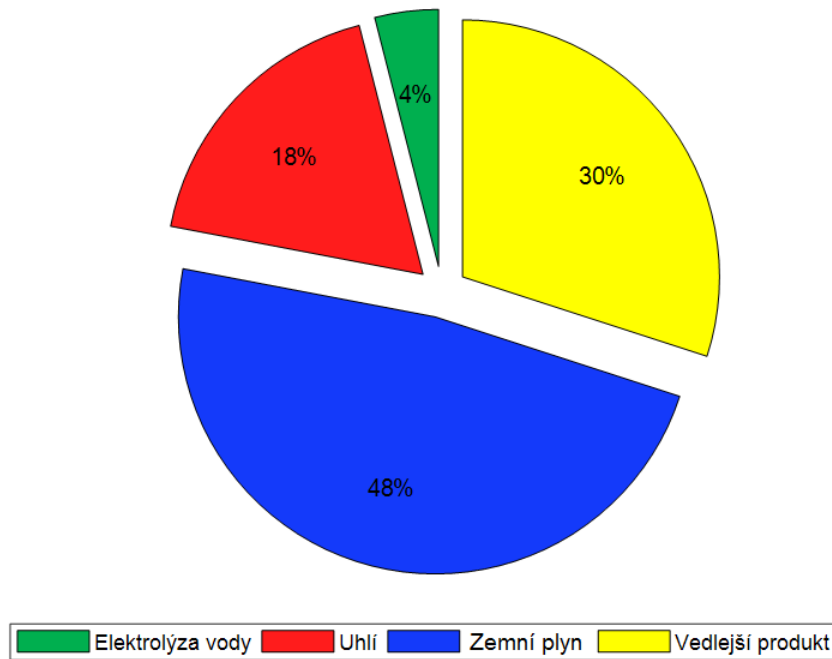


## 2 Vodík pro palivové články

Vodík tvoří nedílnou součást systému využívajícího pro výrobu elektrické energie palivové články. Jedná se o bezbarvý, lehký plyn, který vytváří sloučeniny se všemi prvky periodické tabulky. Vodík pro palivové články se používá v podobě dvouatomových molekul  $H_2$ . Zastoupení vodíku v této formě je v zemské atmosféře velice malé. Z důvodu nízké hmotnosti totiž vodík z atmosféry Země uniká do vesmíru. Právě proto, že se vodík na Zemi nevyskytuje volně je třeba ho produkovat, tzn. dodávat energii pro jeho výrobu. Z toho důvodu nesmíme vodík chápat jako zdroj, ale pouze jako nosič energie. I přes tento fakt má vodík značný potenciál pro rozšíření různých druhů technologií k získávání elektrické energie.

Při využívání vodíku je nutno dbát na to, že se jedná o extrémně výbušnou látku v kombinaci s kyslíkem. Riziko výbuchu hrozí v širokém koncentračním rozmezí 4 až 95 % objemu vodíku v kyslíku a 4 až 77 % ve vzduchu. [38] Klíčovou otázkou jsou zdroje vodíku. Ekonomika vodíku předpokládá, že bude přibývat systémů vyrábějících vodík skrze elektrolýzu, za použití energie dodané ze slunce. Tato kombinace technologií představuje dobrou akumulaci a regulaci nepředvídatelných alternativních zdrojů. Elektrolýzery však nedosahují příliš velké účinnosti, proto se vodík vyrábí primárně z fosilních paliv. Skutečná produkce vodíku představuje zhruba 2 % poptávky po energii. Téměř polovina produkce veškerého vodíku na světě pochází z technického procesu zvaného parní reformování zemního plynu (48 %), což je zároveň nejlevnější způsob výroby vodíku. Druhou největší část tvoří výroba vodíků z různých technických procesů, kde vodík vzniká jako vedlejší produkt (30 %). Celkovou produkci pak doplňuje výroba z uhlí (18 %) a elektrolýzy (4 %). U procesu výroby vodíku elektrolýzou je však podstatné si uvědomit, že přibližně 70 % energie pochází z fosilních paliv. [8] Celková výroba vodíku je patrná z obrázku č. 1

Palivové články mohou dosahovat vysoké účinnosti a lze je uplatnit v širokém druhu mobilních nebo stacionárních aplikacích. Za správných okolností by vodík a palivové články mohly přispět k politice čistých a bezpečných zdrojů elektrické energie, obzvláště pak v oblasti transportu. [14] Téměř všechny nejrozšířenější typy palivových článků využívají vodík jako palivo. Plynný vodík je v palivovém článku elektrochemicky oxidovaný a rozkládá se na dva kladné ionty a dva elektrony. Kladné ionty volně prostupují skrz elektrolyt, zatímco elektrony jsou nuceny elektrolyt obcházet přes vnější elektrický obvod. Skutečnost, že palivové články vyžadují pro svou funkci vodík, klade nároky na výrobu a skladování vodíku. Akumulační vodíkové systémy nepatří mezi vysoce rozšířenou technologii právě kvůli své ekonomické náročnosti. Z toho důvodu se příliš nevyplácí investovat do výzkumu technologií produkce, distribuce nebo samotné výroby vodíku. Další problém navíc nastává při skladování vodíku, neboť se jedná o nejlehčí plynný prvek, který má tendenci pronikat skladovací nádobou.



Obrázek 1: Výroba vodíku (data z [23])

## 2.1 Výroba vodíku

### 2.1.1 Parní reformování zemního plynu

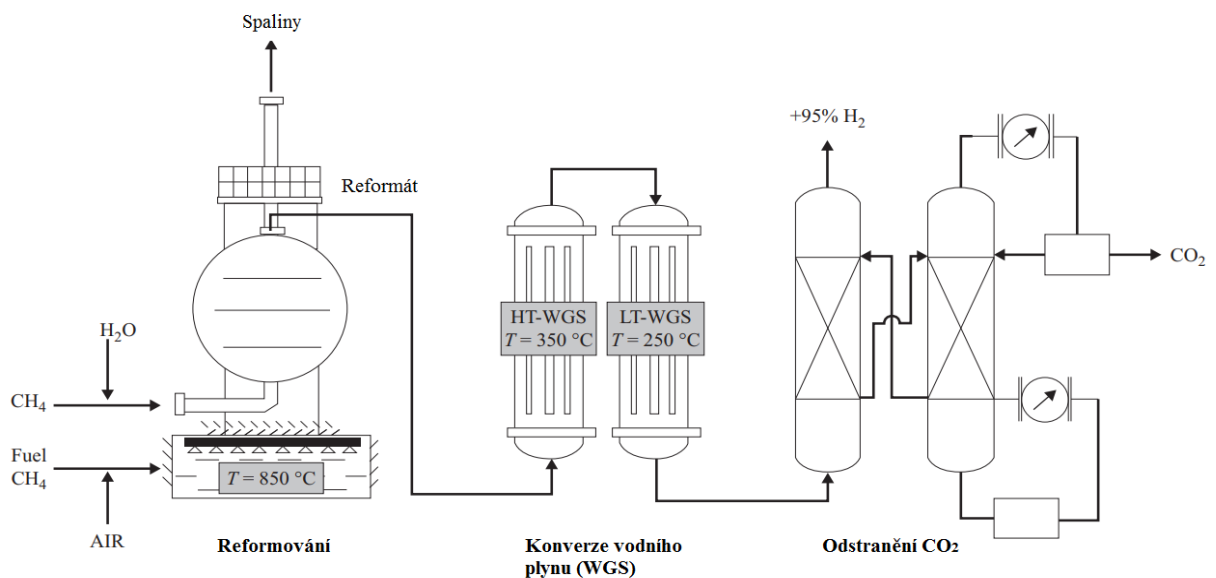
Parní reformace metanu je považována za široce dostupnou metodu k produkci vodíku ve velkém množství a to především díky dobře vyvinuté infrastruktuře metanu. Při tomto chemickém procesu reaguje metan obsažený v zemním plynu s vodními výpary při teplotě 700 - 800 °C a tlaku 35 barů. Výsledným produktem je oxid uhelnatý a vodík. [14] Zemní plyn může obsahovat sloučeniny síry, které by způsobily znečištění katalyzátorů důležitého pro parní reformování. Katalyzátor na bázi niklu vyžaduje pro dlouhodobou funkci nízký obsah síry (minimálně 2 ppm). Z toho důvodu je nejdříve nutno zemní plyn odsířovat. Hlavním procesem je parní reformování, tedy rozklad metanu na vodík a uhlíkové zbytky. Posledním krokem výroby vodíku touto metodou je oddělení oxidu uhelnatého. Z rovnice (1) vyplývá, že parní reformování metanu je endotermická reakce. Součástí parního reformování je chemická reakce zvaná konverze vodního plynu (WGSR - water gas shift reaction), která je zobrazena v rovnici (2). Celý reformovací proces je pak popsán kombinací těchto rovnic a je zobrazen rovnicí (3). [14]





Pro parní reformování je nutno použít katalyzátor na bázi niklu. Tyto katalyzátory nejsou žádnou novinkou, používají se totiž přes 40 let. Protože je katalyzátor vystaven teplotám od 700 °C do 1000 °C a tlakům až 30 barů musí být navržen tak, aby těmto podmínkám odolal. Niklové katalyzátory se používají především pro svou cenovou dostupnost. [16] Parní reformování spolu s konverzí vodního plynu je kineticky limitováno při nízkých teplotách a zároveň termodynamicky limitováno při vysokých teplotách. Z důvodu co nejvyšší výroby vodíku a redukce tvorby oxidu uhelnatého je výhodné chemický proces provádět při nižších teplotách. V každém případě je pro dosažení dostatečných reakčních rychlostí vyžadována vyšší teplota, což znamená vyšší nároky na tepelnou izolaci. [4]

Princip parního reformování je zobrazen na obrázku č. 2, na kterém můžeme vidět tři hlavní procesy reformování. V prvním kroku se odsířený metan spolu s vodní párou vhání do reformovacího reaktoru, který je zahříván zemním plynem smíchaným se vzduchem. Výstupním produktem z reformovacího reaktoru jsou spaliny a reformát, což je sloučenina obsahující přibližně 76 % H<sub>2</sub>, 1,3 % CH<sub>4</sub>, 12 % CO a 10 % CO<sub>2</sub>. Dále reformát postupuje do adiabatických reaktorů s pevným ložem, kde dochází za přítomnosti vodní páry k exotermické reakci oxidu uhelnatého. Tento proces má dva stupně při teplotě 350 °C a 250 °C. Po výstupu plynu z reaktorů je přibližné molární složení reformátu 86 % H<sub>2</sub>, 1,3 % CH<sub>4</sub>, 0,25 % CO a 12 % CO<sub>2</sub>. Posledním krokem parního reformování metanu je očištění vyrobeného H<sub>2</sub> od oxidu uhličitého a oxidu uhelnatého. Pro čištění lze použít různé metody, pokud se však jedná o vodík používaný pro PEMFC je potřeba, aby koncentrace CO byla pod 0,2 ppm. Z toho důvodu se využívá proces metanizace vodíku nebo reakce PROX (preferential oxidation). [29]

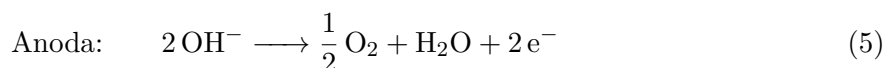
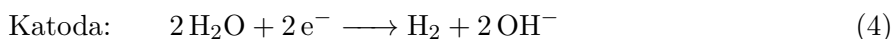


Obrázek 2: Běžný proces parního reformování metanu [29]

### 2.1.2 Elektrolýza

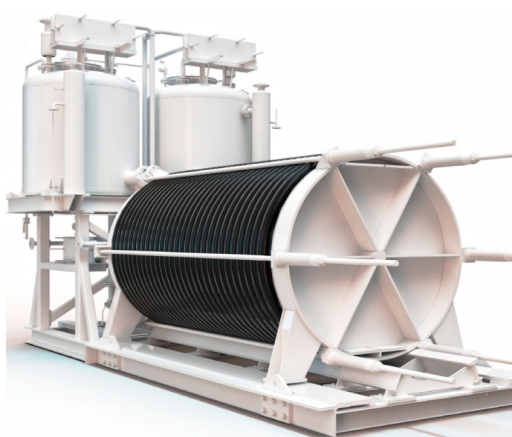
Proces elektrolýzy je v podstatě opačný princip palivového článku, kde se pro výrobu vodíku využívá elektrické energie. Právě proto se technologie elektrolýzérů a palivových článků příliš neliší. Tři hlavní typy elektrolýzérů se odlišují typem elektrolytu. Jsou to elektrolýzéry s alkalickým elektrolytem, PEM a s pevným elektrolytem. [11] Zatímco elektrolýzéry s PEM membránou a alkalickým elektrolytem se rozšířily do komerčního využití, elektrolýzéry s pevným elektrolytem stále vyžadují hlubší výzkum.

Základním principem elektrolýzy je dělení molekul vody na molekuly vodíku a kyslíku. Průchodem stejnosměrného elektrického proudu přes roztok dochází k přemísťování kladných iontů ke katodě a elektronů k anodě. Alkalické elektrolýzéry můžeme popsat následujícími elektrochemickými rovnicemi, ke kterým dochází na elektrodách.

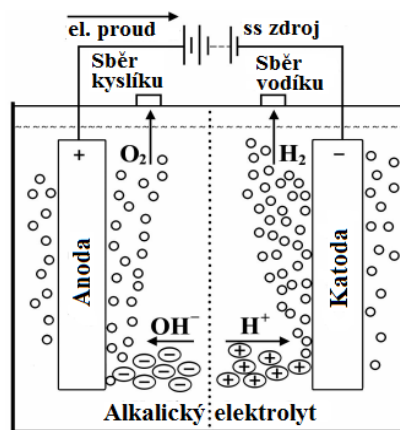


Z rovnice (4) je patrné, že ke vzniku vodíku dochází na katodě, odkud se odebírá a následně skladuje. Technologie alkalické elektrolýzy vody je dobře vyvinutá a zůstává tak nejvíce využívaným systémem elektrolýzy vody. Elektrody těchto elektrolýzérů bývají často vyrobeny z niklu a jsou ponořeny do hydroxidu draselného (KOH). Elektrody jsou od sebe odděleny polymerem (Azbest, Zirfon<sup>TM</sup>), který je vodivý pouze pro ionty hydroxidu a molekuly vody. [5]

Ve srovnání s elektrolýzéry využívající PEM mají alkalické elektrolýzéry řadu výhod i nevýhod. Mezi výhody patří hlavně cenová dostupnost a fakt, že se jedná o dobře vyvinutou technologii. Na druhou stranu mají alkalické elektrolýzéry nízkou hustotu proudu, omezenou schopnost pracovat při nízkých zátěžích a neschopnost působení při vyšším tlaku. [5]



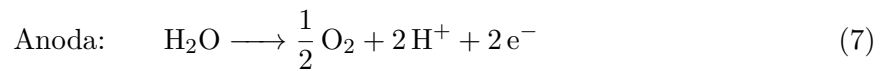
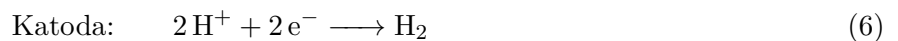
(a) Vnější pohled [20]



(b) Principiální schéma [30]

Obrázek 3: Alkalický elektrolýzér

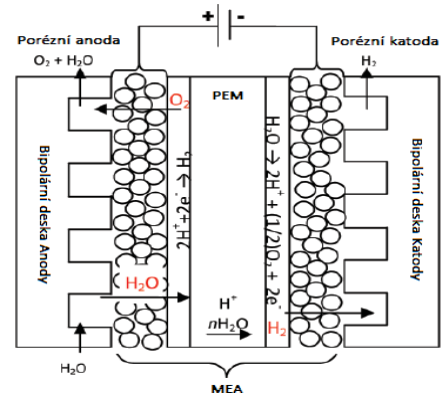
Stejně jako u PEM palivového článku je i u PEM elektrolyzáru srdcem celého zařízení polymerní membrána, která propouští pouze kladné ionty. Membrána je vyrobena z materiálu známého jako Nafion<sup>TM</sup> o tloušťce 25 až 250  $\mu\text{m}$ . [5] Rozdílné tloušťky membrány odpovídají různým aplikacím elektrolyzáru v rozdílných podmínkách. K degradaci membrány dochází rychleji při vyšších tlacích. Například nízké zatížení a časté vypínání, zapínání vede k velkým rozdílům tlaků, které urychlují znehodnocení polymerní membrány. Z těchto důvodů musí být použita membrána tlustší. Na druhou stranu, čím je tloušťka membrány nižší, tím vyšší je účinnost elektrolyzy. Právě proto musí být tloušťka membrány zvolena s ohledem na tuto skutečnost. [5] Při procesu elektrolyzy dochází k následujícím elektrochemickým procesům na elektrodách elektrolyzáru:



Protože oxidace vody není nijak rychlá je i zde potřeba použít katalyzátor. Z důvodu vysoké kyselosti procesu PEM elektrolyzy však neexistuje velký počet katalyzátorů, které by kyselému prostředí odolaly. Proto není divu, že stejně jako u PEM palivových článků jsou i zde použity vzácné kovy (platina nebo iridium a rhodium) s vysokou chemickou odolností. Voda je přiváděna k anodě elektrolyzáru a vzniklé plyny jsou odváděny skrz kanálky v bipolárních plátech. Kvůli dobré mechanické pevnosti a odolnosti proti korozi bývají bipolární pláty vyrobeny z titanu (popř. grafitu nebo nerezové oceli). [5]



(a) Vnější pohled [15]



(b) Principiální schéma [28]

Obrázek 4: PEM elektrolyzáru

V tabulce č. 1 můžeme vidět detailnější rozdíly obou zmiňovaných způsobů elektrolyzy. Oba elektrochemické procesy se liší hlavně v proudové hustotě, přičemž PEM elektrolyza dosahuje až  $2\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Oproti tomu alkalické elektrolyzéry dosahují daleko větší životnosti a to až 90 000 h. To je způsobené citlivostí PEM membrány na rozdíl tlaků a časté vypínání/zapínání.

Při detailnějším porovnání alkalických elektrolyzérů a PEM elektrolyzérů vyplývá řada dalších výhod a nevýhod. Například alkalické elektrolyzéry lze poskládat až do několika MW, jsou cenově efektivnější (není nutnost použití drahých kovů pro katalyzátor) a disponují dlouhodobou stabilitou. Na druhou stranu alkalické elektrolyzéry nedokážou vyrábět vodík o vysoké jakosti, systém výroby vodíku disponuje malými pracovními tlaky, elektrolyt je silně korozivní tekutina, malé hustoty proudu a malý rozsah částečného zatížení. Každopádně i PEM elektrolyzéry mají své výhody a nevýhody. Mezi výhody patří: vysoká proudová hustota a velká účinnost napětí, dobrý rozsah částečného zatížení, rychlá reakce systému, systém nezabírá hodně místa a vysoká čistota produkovaného vodíku. Nevýhodami PEM elektrolyzérů pak jsou, že se jednotlivé celky elektrolyzérů skládají maximálně do 1 MW a to především kvůli jejich vysoké ceně. S vysokou cenou souvisí i obtížný průnik do komerčního použití. Ke všemu mají PEM elektrolyzéry nižší životnost.

Tabulka 1: Porovnání elektrolyzérů, data z [5]

|   | Alkalické elektrolyzéry | PEM elektrolyzéry |
|---|-------------------------|-------------------|
| Teplota ( $^{\circ}\text{C}$ )  | 60 - 80                 | 50 - 80           |
| Tlak (bar)  | < 30                    | < 30              |
| Proudová hustota ( $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ )   | 0,2 - 0,4               | 0,6 - 2           |
| Napětí  | 1,8 - 2,4               | 1,8 - 2,2         |
| Hustota výkonu ( $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ )   | < 1                     | < 4,4             |
| Účinnost (%)  | 62 - 82                 | 67 - 82           |
| Specifická spotřeba energie na svazku PČ ( $\text{kW} \cdot \text{h}) \cdot (\text{Nm}^3)^{-1}$ | 4,2 - 5,9               | 4,2 - 5,6         |
| Rozsah částečného zatížení (%)  | 20 - 40                 | 5 - 10            |
| Oblast článku ( $\text{m}^{-2}$ )   | > 4                     | < 0,03            |
| Rychlost výroby vodíku ( $\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ )                                    | < 760                   | < 10              |
| Životnost svazku PČ (h)   | < 90 000                | < 20 000          |
| Rychlost degradace ( $\mu\text{V} \cdot \text{h}^{-1}$ )  | < 3                     | < 14              |

## 2.2 Skladování vodíku

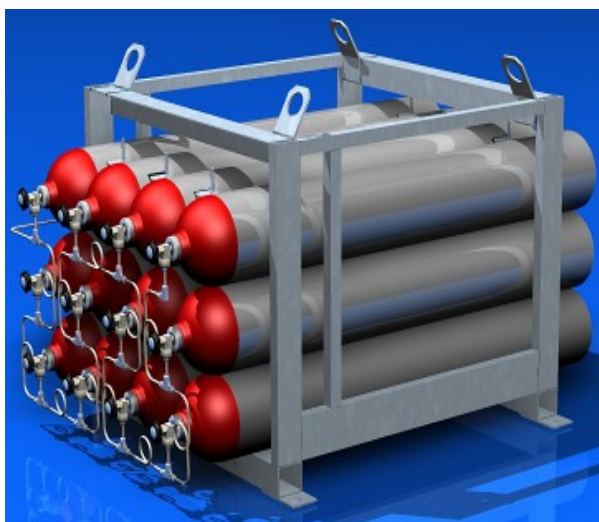
Skladování vodíku pro palivové články je klíčovou součástí technologie využívající pro výrobu elektrické energie vodík. Jak jsem již zmiňoval v kapitole 2, nejedná se o jednoduchý úkol, protože je vodík nejlehčím prvkem v periodické tabulce. Právě tato vlastnost komplikuje jeho skladování, vodík je totiž tak lehký, že jeho atomy pronikají skrz samotný materiál nádrže. Kvůli vysokému riziku výbuchu směsi vodíku a kyslíku obsaženého ve vzduchu jsou na skladovací nádoby kladeny vysoké bezpečnostní nároky.

Každé palivo můžeme popsat hmotnostní hustotou energie  $\rho_M^0$  nebo objemovou hustotou energie  $\rho_V$ . Při srovnání s jinými chemickými palivy má vodík nejvyšší hmotnostní hustotu energie ( $119,72 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), ale téměř nejnižší objemovou hustotu energie ( $9,89 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$ ). [41] Z toho vyplývá další úskalí skladování vodíku. Pro lepší pochopení uveďme praktický příklad: auto ujede na 38 l benzínu 482 km, aby auto ujelo stejnou vzdálenost s vodíkem potřebovali bychom nádrž s objemem 13 tisíc litrů. Ve skutečnosti není reálné, aby se do osobního auta vešla nádrž o objemu 13 tisíc litrů, proto je nejdůležitější vynalézt takový druh skladování vodíku, který zachová hmotnostní hustotu energie, ale zvýší objemovou hustotu energie. [41] Jinými slovy systém, který dokáže udržet velké množství stlačeného popř. kapalného vodíku. Skladování vodíku je tedy možno provést několika způsoby: v plynném skupenství při vysokých tlacích, v kapalném skupenství v kryogenních zásobnících nebo chemickým vázáním vodíku (v metalhydridech). Není třeba dodávat, že při uvažování všech úskalí skladování vodíku je ironicky nejlepší způsob skladování ve fosilních palivech. K tomu je však zapotřebí dalších zařízení pro extrahování vodíku a řadu technologických postupů.

### 2.2.1 Skladování plynného vodíku

Z předchozích zmiňovaných způsobů je nejpoužívanější skladování ve vysokotlakých lahvích. Z důvodu skladování vodíku v rozsahu tlaků 200 bar až 350 bar musí být skladovací láhve bezešvé, vyrobené z nízkouhlíkových nebo legovaných chrom-molybdenových ocelových plátů. V ČR se nejčastěji vyskytují 50 l láhve, celosvětoví výrobci však dodávají láhve o objemu až několika stovek litrů. [36] Například v automobilovém průmyslu jsou tlakové nádoby pro uskladnění vodíku vyrobeny z kompozitních materiálů schopné pojmout až 300 l. V tomto případě se jedná o nádrže vyrobené z uhlíkových vláken. Tyto speciální nádrže vynikají svou nízkou váhou a velkým tlakem (350 bar). Skládají se ze tří vrstev, kterými jsou: vnitřní polymerová vložka proti úniku vodíku, kompozitní plášť z uhlíkových vláken a vnější nárazuvzdorný plášť. Nádrže o tlaku 350 barů jsou dostatečné pouze pro autobusy, pro osobní automobily by nádrž měla menší objem a tedy nutnost vyšších tlaků. [14] Většina vodíkových nádrží má vnitřní stěny potaženy speciální vrstvou polymeru pro zabránění úniku vodíku skrz kompozitní strukturu nádrže. Klíčovým parametrem pro skladování vodíku je tlak, v laboratorním prostředí je odzkoušen tlak 1000 bar to je však současné technologické maximum.

Skladování ve vysokotlakých lahvích je bezpečný a léty prověřený způsob, což zároveň znamená, že další technologický rozvoj tohoto způsobu skladování je téměř vyčerpán. Skladovací nádoby pro uchování vodíku v plynném stavu můžeme vidět na obrázku č. 5. Obrázek č. 5a zobrazuje skladování vodíku v bezešvých vysokotlakých lahvích skládaných do většího celku. Zatímco obrázek č. 5b vyobrazuje klasickou nádrž v elektromobilech (konkrétně Toyota Mirai) využívající pro svůj provoz vodík.



(a) Skladování ve vysokotlakých lahvích [36]



(b) Nádrž z uhlíkových vláken [39]

Obrázek 5: Skladování plynného vodíku

Novou alternativou může být skladování plynného vodíku v dutých skleněných mikrokuličkách. Tyto mikrokuličky se naplní vodíkem o vysokém tlaku 350 - 700 bar a vysoké teplotě (300 °C). Pro následné použití paliva jsou mikrokuličky opět zahřáty, což způsobí jejich roztavení a tak uvolnění vodíku. Nevýhodou technologie skleněných mikrokuliček jsou malé objemové hustoty a vysoké plnicí tlaky. [14]

### 2.2.2 Skladování kapalného vodíku

Dalším způsobem uskladnění vodíku je v kapalném stavu. V tomto skupenství musí být vodík trvale skladován při teplotě  $-253\text{ °C}$ . Kdyby nádrže nebyly dobře izolovány docházelo by k nebezpečnému zvyšování tlaku a nádrži by hrozilo roztrhnutí. Z toho důvodu je pro výrobu vysokotlakých láhví nutnost použití vhodných materiálů a řadu bezpečnostních prvků. Vodík se skladuje ve vícevrstvých nádobách s dobrými izolačními vlastnostmi, aby se zabránilo prostupu tepla z vnějšího okolí.

Nicméně i přes kvalitní izolace k prostupu tepla dochází a tlak uvnitř nádrže se postupně zvyšuje. Obecně platí, že teplo prostupující z vnějšího okolí do nádrže je závislé na konstrukci a velikosti (čím větší nádrž tím lepší tepelná těsnost). Z toho důvodu se pro skladování kapalného



vodíku často využívají nádrže kulového tvaru, neboť koule vyniká nejmenším povrchem k danému objemu a tudíž i menší plochu pro přestup tepla. Tento typ skladování můžeme vidět na obrázku č. 6. Protože tlak uvnitř nádoby se s rostoucí teplotou zvyšuje, je potřeba nebezpečné zvýšení tlaku pravidelně odpouštět, aby tlaková nádoba vnitřnímu pnutí odolala. Typická hodnota ztrát způsobená upouštěním činí přibližně 3 % obsahu za den. [36]



Obrázek 6: Kulová nádrž pro skladování kapalného vodíku [32]

Z nádrže s kapalným vodíkem může být vodík čerpán jak v kapalném tak i v plynném stavu, což je vhodné pro palivové články, které pro svou funkci vyžadují plynný vodík o předepsaném tlaku. Použití kapalného vodíku sebou přináší řadu výhod i nevýhod. Hlavní výhodou je velká hustota skladování při nízkém tlaku a tedy použití rozměrově menších nádrží. Na druhou stranu pro zkapalnění vodíku je potřeba vynaložit značné množství energie. Udává se, že pro výrobu 1 GJ uloženého v kapalném vodíku je zapotřebí dodat 0,3 - 0,7 GJ. [14] Uložení vodíku v tomto skupenství je proto technicko-ekonomické řešení. Kapalný vodík sebou přináší i rizika omrzlin nebo křehnutí oceli použité pro nádrže. Ocel v chladném prostředí ztrácí své mechanické vlastnosti a je náchylnější k lomu.

### 2.2.3 Skladování vodíku v pevném skupenství

Jejich základní princip je vcelku velice jednoduchý, spočívá v začlenění vodíku do chemické struktury jiného materiálu. Způsob následného uvolnění vodíku je obdobný jako u skleněných mikrokuliček a to zahřátím materiálu na určitou teplotu. Materiály, které mají schopnost pojmout vodík se nazývají metalhydridy. Jejich hlavní výhodou oproti skladování v plynné a kapalně fázi je, že pro skladování není potřeba vysokých tlaků a nízkých teplot. Zároveň se taky snižuje riziko výbuchu neboť je vodík vázaný v jiném prvku.

Pro absorpci vodíku lze použít mnoho druhů metalhydridů. Mezi nejpoužívanější však patří metalhydridy na bázi kovových slitin niklu, hořčíku, železa a titanu. Podle použití různých slitin můžeme metalhydridy rozdělit na vysokoteplotní a nízkoteplotní. Jak už plyne z názvu, vyso-

koteplotní metalhydridy potřebují pro uvolnění vodíku větší teploty (240 až 300 °C), jsou však levnější a mohou uchovat větší množství vodíku. Přesně opačné vlastnosti mají nízkoteplotní metalhydridy, u kterých je dokonce teplota potřebná k uvolnění vodíku tak nízká (-3 až 22 °C), že k uvolňování může docházet při venkovních teplotách. [26] Z toho důvodů je potřeba uchovávat vodík v nízkoteplotních metalhydridech pod tlakem, čímž ovšem vzrůstá komplikovanost systému.



Obrázek 7: Skladování v metalhydridech („kovová houba“) [37]

Takovýto způsob skladování můžeme vidět na obrázku č. 7. Pro názornou ilustraci je ochranný kryt odebrán. Používá se vysoce porézní struktura s co největší plochou pro zvětšení kapacity. Může být například granulovaná, prášková nebo houbovitá. [26]

Společnou nevýhodou obou typů skladování v metalhydridech je nízká hustota energie vzhledem k velké hmotnosti systému. Tato nevýhoda společně s vysokou cenou zabraňují průnik metalhydridového skladování do různých aplikací, především pak do automobilového průmyslu. Ke všemu je pro správný chod potřeba co nejčistšího vodíku, neboť může docházet ke znečišťování metalhydridu a snížení kapacity úložiště. Metalhydridy jsou navíc klasifikovány jako vojenský materiál, neboť byly použity na výrobu vodíkové bomby. Obchod s tímto materiálem je proto přísně regulován popř. úplně zakázán.

### 3 Typy palivových článků

Existuje mnoho typů palivových článků, mezi ty hlavní však patří pouze následujících pět.

1. PČ s polymerní membránou (Polymer electrolyte membrane fuel cell - PEMFC)
2. PČ s kyselinou fosforečnou (Phosphoric acid fuel cell - PAFC)
3. PČ s alkalickým elektrolytem (Alkaline fuel cell - AFC)
4. PČ s uhličitanovou taveninou (Molten carbonate fuel cell - MCFC)
5. PČ s pevným elektrolytem (Solid-oxide fuel cell - SOFC)

Tyto palivové články jsou založeny na stejném elektrochemickém principu, avšak liší se typem elektrolytu, provozní teplotou, použitými materiály a hlavně účinností. Často se také odlišují tolerancí více druhů paliv a výkonovou charakteristikou. [24] Rozdíly jsou patrné z tabulky č. 2

Tabulka 2: Hlavní typy palivových článků, převzato z [24]

|              | PEMFC                   | PAFC                           | AFC                      | MCFC                         | SOFC                              |
|--------------|-------------------------|--------------------------------|--------------------------|------------------------------|-----------------------------------|
| Elektrolyt   | Polymerní membrána      | Tekutý $\text{H}_3\text{PO}_4$ | Tekutý KOH               | Roztavený uhličitan          | Keramika                          |
| Nosič náboje | $\text{H}^+$            | $\text{H}^+$                   | $\text{OH}^-$            | $\text{CO}_3^{2-}$           | $\text{O}^{2-}$                   |
| Teplota      | $80^\circ\text{C}$      | $200^\circ\text{C}$            | $60 - 220^\circ\text{C}$ | $650^\circ\text{C}$          | $600 - 1000^\circ\text{C}$        |
| Katalyzátor  | Platina                 | Platina                        | Platina                  | Nikl                         | Perovskit                         |
| Materiál     | Uhlík                   | Uhlík                          | Uhlík                    | Nerezová ocel                | Keramika                          |
| Palivo       | $\text{H}_2$ , methanol | $\text{H}_2$                   | $\text{H}_2$             | $\text{H}_2$ , $\text{CH}_4$ | $\text{H}_2$ , $\text{CH}_4$ , CO |

#### 3.1 Palivové články s polymerní membránou (PEMFC)

##### 3.1.1 Princip PEMFC

Elektrický proud produkovaný palivovým článkem se zvyšuje s plochou na které probíhá chemická reakce. Jinými slovy, zdvojnásobení plochy článku přibližně zdvojnásobí elektrický proud. Jak jsem již zmiňoval výše, výroby elektrické energie je dosaženo přímou přeměnou z chemické energie. Tato přeměna nemá nekonečnou rychlost a musí se odehrát pouze na povrchu určenému k reakci. Právě proto je proud závislý na ploše dostupné k přeměně energie. [24]

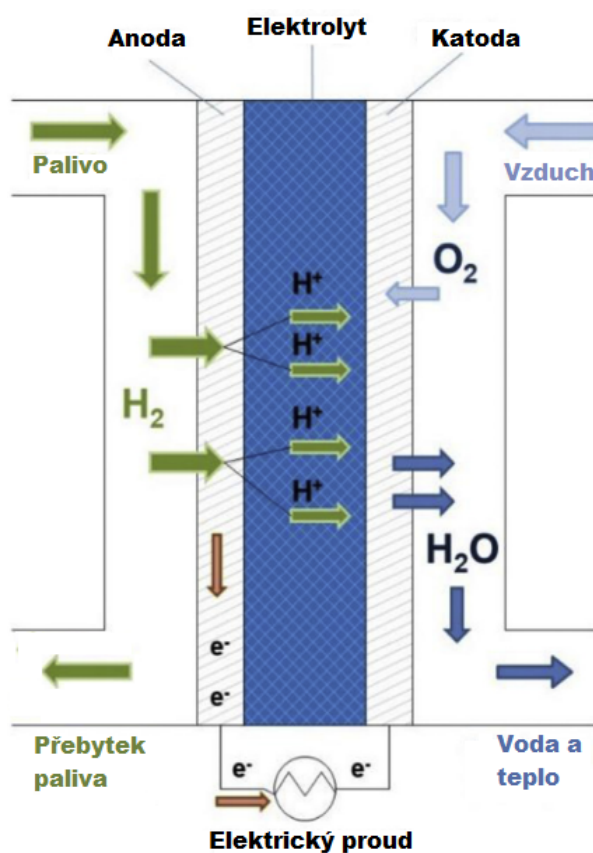
Palivo je přivedeno přes desky s kanálky, které ho rovnoměrně rozšiřují k anodě. Anodu pak tvoří papír z uhlíkových vláken, který je vysoce porézní pro zvětšení plochy a zajištění rovnoměrné distribuce paliva. Pro urychlení chemické reakce následuje za elektrodou tenká vrstva katalyzátoru, která rozděluje atom vodíku na dva kladné ionty a dva elektrony.



Oddělené ionty procházejí skrz elektrolytickou membránu, což je nevyztužený polymerní film s vynikající chemickou odolností. Tato elektricky izolovaná membrána je pro oddělené elektrony značně neschůdná cesta, proto procházejí přes vnější elektrický obvod. Zde jsou elektrony ve formě elektrického proudu využity pro výkon práce. Z obrázku č. 8 je patrné, že po vykonání práce jsou elektrony přiváděny ke katodě, kde nastává druhá elektrochemická reakce. Do této reakce vstupuje vzduch přiváděný ke katodě, elektrony přicházející z vnějšího obvodu a kladné ionty procházející skrz membránu. Chemická reakce je na následující rovnici.



Po sloučení těchto tří částic vzniká voda, která spolu s teplem tvoří odpadní produkty PEM palivového článku.

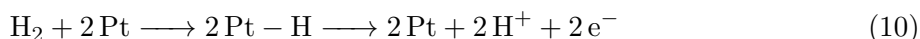


Obrázek 8: Princip palivového článku

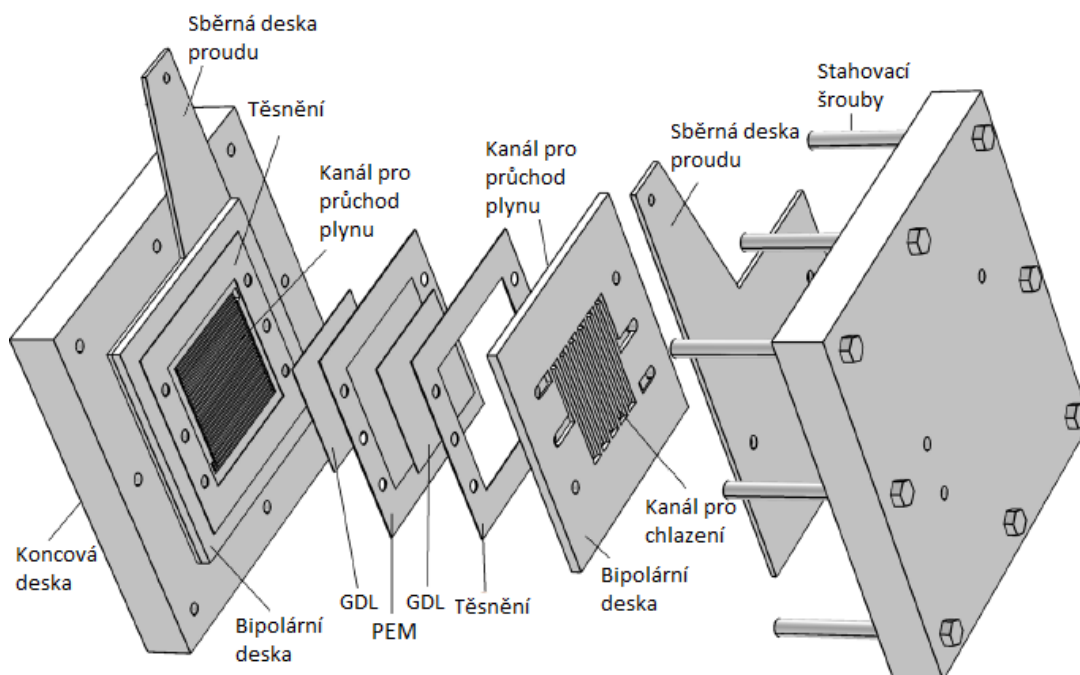
### 3.1.2 Konstrukce PEMFC

MEA (Membrane Electrode Assembly) je uskupení elektrolytické PEM membrány, elektrod a vrstvy katalyzátoru. Zkratka PEM v palivových článcích znamená proton-exchange membrane, což odhaluje základní princip. Jedná se o polymerní elektrolyt, který je elektricky izolo-

vaný a umožňuje prostup pouze kladným iontům oddělených z vodíku. PEM membrána dosahuje tloušťky až 200  $\mu\text{m}$  a je vyrobena z materiálu známého jako Nafion<sup>TM</sup>. [1] Celá membrána je uzavřena mezi elektrodami, které jsou na vnitřní straně pokryty tenkou vrstvou katalyzátoru. Elektrody (GDL - Gas Diffusion Layer) jsou pak nejčastěji tvořeny z uhlíkové látky nebo papíru s vysokou porézností pro zvýšení prostupu plynů a odvodu vody od PEM membrány. Katalyzátor nanesený na povrchu elektrody má tloušťku několika desítek  $\mu\text{m}$  a je vyroben z platiny nebo jiných kovů platinové skupiny. Platinový katalyzátor na sebe váže vodík a kyslík, přičemž uvolňuje meziprodukty využívané v elektrochemické reakci aniž by se sám spotřebovával. Toto je patrné z rovnice (10), ve které je popsána elektrochemická reakce na anodě.



Platina je ideální díky své dobré reaktivnosti a vysoké chemické odolnosti, avšak její cena má velký vliv na ekonomickou stránku palivového článku. PEM palivové články se velmi často spojují do větších celků (tzv. stack). V tomto uskupení by anoda a katoda byly těsně vedle sebe a proto se z důvodu snížení hmotnosti používá pouze tzv. bipolární deska. Jak je patrné z obrázku č. 9, tato deska obsahuje oddělené řady kanálků pro rozvod kyslíku a vodíku. Pro správnou funkci musí být část MEA a bipolární deska utěsněny. Protože při elektrochemické reakci vzniká teplo je ho z důvodu přehřátí membrány nutné odvádět. Funkci chlazení zajišťuje voda, která proudí spirálou umístěnou na horní ploše bipolární desky. Další vrstvu PEM palivového článku tvoří sběrná deska proudu, která je přímo připojená k zátěži. Různé druhy palivových článků mohou mít tyto desky vyrobeny z jiných materiálů. Například z nevhodných kovů jako je hliník, měď nebo nerezová ocel. V dražších PEM palivových článcích mohou být sběrné desky vyrobeny z platiny nebo zlata, které vynikají výbornou vodivostí a chemickou nereaktivností. Elektrochemická koroze sběrných plátů zapříčiní vznik iontů kovu, které mohou poškodit palivový článek. Z ekonomických důvodů se často používají sběrné pláty proudu, které jsou pokovené některým ze vzácných kovů. [1] Z obrázku č. 9 vidíme, že poslední část palivového článku je koncová deska, která je nejčastěji vyrobena z nerezové oceli a je stažena šrouby. Nejdůležitější je dotažením šroubů dosáhnout dobrého a rovnoměrného rozdělení tlaku na celý modul palivových článků. Optimální točivý moment šroubů není udáván pouze ideálním upínacím tlakem palivového článku, ale také materiálem a tvarem šroubů, tloušťkou jednotlivých vrstev a jejich počtem. [12]



Obrázek 9: Složení PEM palivového článku [1]

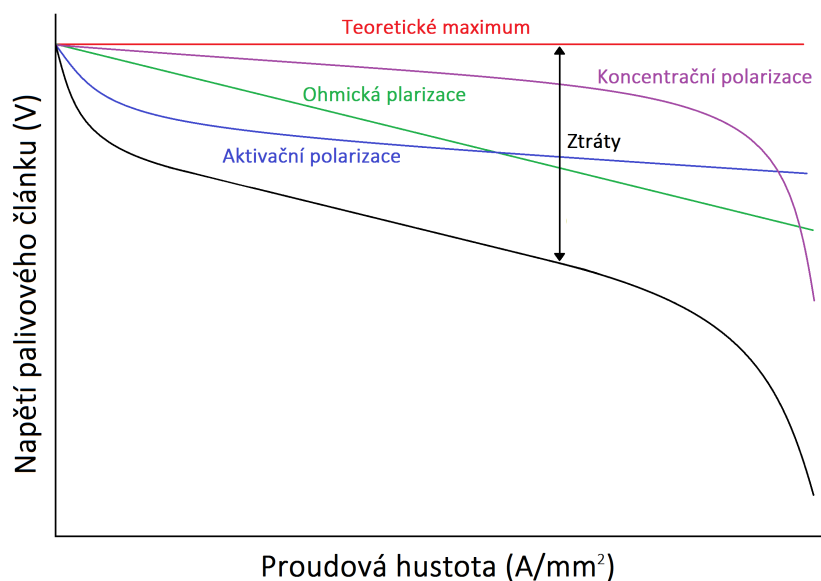
### 3.1.3 Elektrické vlastnosti PEMFC

Elektrické vlastnosti PEMFC mohou být shrnuty tzv. voltampérovou charakteristikou, která udává výstupní napětí pro daný proud. Typická V-A charakteristika je patrná z obrázku č. 10. Zde je však místo proudu uvedena proudová hustota, aby byla brána v potaz i plocha PEMFC. To je důležité, neboť čím je reakční plocha palivového článku větší, tím více elektrické energie může dodat. Z grafu V-A jsou navíc zřetelné ztráty a fyzikální omezení vstupující do elektrochemické přeměny energie.

**Koncentrační polarizace** - nastává v případě, že jsou reakční plyny spotřebovány rychleji než se stačí dodávat. Zároveň se vznikající voda nestací dostatečně rychle odvádět a snižuje tak množství elektrochemických reakcí. Výsledkem těchto účinků je zpomalení chemické reakce a tudíž pokles napětí. [22]

**Ohmická polarizace** - je způsobená Jouleovými ztrátami v palivovém článku. Tyto ztráty můžeme rozdělit do tří kategorií: ohmické ztráty na svorkách palivového článku, na elektrodách a elektrolytické membráně. Úbytek napětí na PEM palivovém článku vychází z Ohmova zákona, proto má větší část voltampérové charakteristiky lineární průběh. [22]

**Aktivační polarizace** - je zapříčiněna dodáním prvotní energie pro spuštění elektrochemické reakce mezi reakčními plyny. Při malé rychlosti pohybu elektronů je část napětí na elektrodách ztraceno vlivem potřeby kompenzace pro elektro-katalytickou činnost. [22]



Obrázek 10: V-A charakteristika PEMFC

Další ztráty jsou způsobené průchodem paliva a části elektronů přes membránu. Jestliže elektrony procházejí skrz membránu, není možné je využít ve vnějším elektrickém obvodu, pouze se spojují s kladnými ionty a vzduchem, čímž vytváří odpadní vodu. Malé množství reakčního vodíku není v GDL rozděleno na elektrony a kladné ionty procházející skrz membránu. To znamená, že toto množství vodíku vyjde z PEMFC spolu s vodou jako odpadní produkt. Tyto ztráty jsou zanedbatelné, mají však velký vliv na napětí modulu palivových článků naprázdno.

### 3.2 Palivové články s kyselinou fosforečnou (PAFC)

Počátky těchto palivových článků sahají do 60. let, kdy byla elektroda tvořena z polytetrafluorethylenu pokrytým vrstvou platiny. Tato vrstva byla v posledních dvaceti letech nahrazena kombinací uhlíku a platiny, čímž značně klesla výrobní cena. Právě díky tomu se palivové články s kyselinou fosforečnou rozšířily do komerčního využití. Jak je zřejmé již z názvu, tyto palivové články využívají jako elektrolyt kyselinu fosforečnou. Z tabulky č. 1 můžeme vidět, že jako palivo se využívá vodík a provozní teplota palivového článku se pohybuje v rozmezí 150 až 220 °C. [25] Tato teplota je pro elektrolyt velice důležitá, neboť při nižší teplotě není elektrolyt vodivý. Stejně jako u PEMFC se i tyto palivové články skládají do série z důvodu dosažení dostatečného napětí.

Vzhledem k vysoké provozní teplotě vyžadují palivové články s kyselinou fosforečnou chlazení. Snížení teploty zajišťují kanálky v každém pátem článku, kterými prochází chladivo (nejčastěji demineralizovaná voda). [25] Tak jako u většiny palivových článků je hlavním nosičem náboje iont vodíku, který cestuje z anody ke katodě přes elektrolyt. Vodík procházející k anodě je rozdělen na 4 protony a elektrony podle následující rovnice.

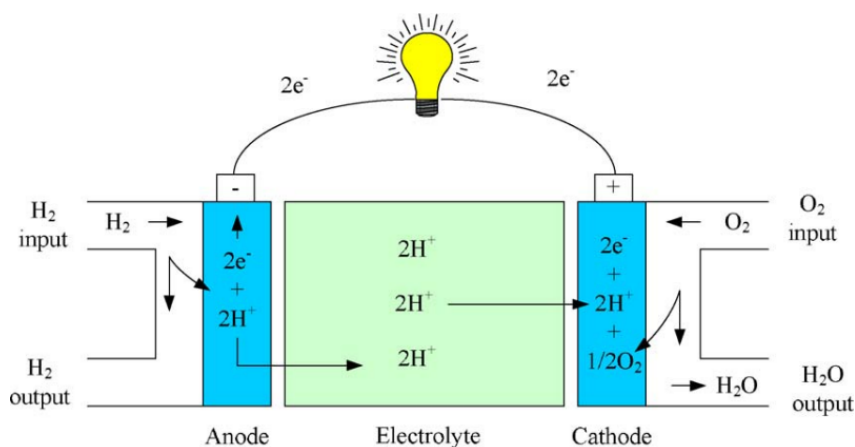




Oddělené elektrony z anody procházejí přes vnější elektrický obvod a vracejí se ke katodě, kde spolu s kyslíkem a kladnými ionty kompletují redukční reakci. Tato reakce je popsána elektrochemickou rovnicí (12).



Výsledkem těchto elektrochemických reakcí je kromě elektrického proudu také teplo. Toto teplo je obvykle využito pro ohřev vody nebo jako generátor páry při atmosférickém tlaku. Avšak při parním reformování může vznikat oxid uhelnatý, který znečistí palivový článek a znemožní správnou funkci. PAFC pro svou činnost nevyžadují čistý kyslík, protože oxid uhličitý neovlivňuje elektrolyt.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  navíc vyniká nízkou těkavostí a dlouhodobou stabilitou. Výkon palivových článků s kyselinou fosforečnou může dosahovat až 400 kW. Nevýhodou těchto palivových článků je účinnost, která se pohybuje v rozmezí 37 % - 47 %. Částečně je to způsobeno tím, že PAFC využívají k redukční reakci vzduch, který obsahuje zhruba 21 % kyslíku. To má za následek téměř třikrát nižší proudovou hustotu v palivovém článku. [21] Kvůli nízké účinnosti a vysoké ceně neexistuje mnoho praktických využití palivových článků s kyselinou fosforečnou. [7] Princip těchto palivových článků je znázorněn na obrázku č.11.



Obrázek 11: Palivový článek s kyselinou fosforečnou (PAFC) [2]

### 3.3 Palivové články s alkalickým elektrolytem (AFC)

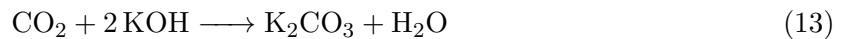
Palivové články s alkalickým elektrolytem jsou prvními speciálně vytvořenými palivovými články využívanými jako „mobilní elektrárna“ v dopravních prostředcích a vesmírných lodích. Francis Thomas Bacon představil první 5 kW,  $\text{H}_2/\text{O}_2$  soubor alkalických palivových článků s porézními elektrodami na bázi niklu, jejichž elektrolyt byl tvořen obilajícím hydroxidem draselným. Na jeho výzkum navázal Allis Chalmers, kteří vytvořil 15 kW AFC pro napájení traktoru. Pokro-



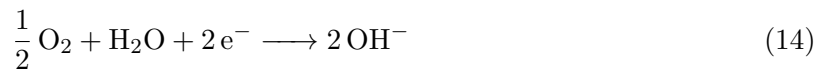
kem ve vývoji bylo snížení teploty z 200 °C na pouhých 50 až 60 °C a to za použití katalyzátoru z platiny a palladia naneseným na obou elektrodách. [40] Zároveň se hydroxid draselný uzavřel do azbestového krytu, což bylo následně použito u dalších AFC a PAFC.

Po vynálezu GDL začalo se systémem obsahující AFC experimentovat mnoho známých firem jako jsou General Motors, Simens a Pratt & Whitney. Právě systém navržený firmou Pratt & Whitney byl zvolen národním úřadem pro letectví a kosmonautiku (NASA) pro instalaci na raketoplán Apollo. AFC jsou lákavé především díky svým technickým výhodám, mezi které patří: vyšší cenová efektivnost oproti PEMFC a nízká provozní teplota (20 - 70 °C). Cenové efektivnosti je dosaženo především tím, že jako katalyzátor není nutné použít vzácné kovy. [40]

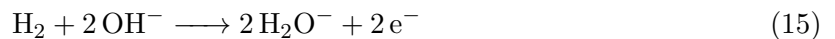
Konstrukce u AFC není odlišná od jiných palivových článků. Skládá se ze dvou porézních elektrod oddělených alkalickým roztokem (KOH) tvořící elektrolyt. Hydroxid draselný je jako elektrolyt zvolen především pro svůj efektivní odvod tepla, díky čemuž může AFC pracovat i při pokojové teplotě. Problém ovšem nastává při nedostatečném odvodu oxidu uhličitého z palivového článku, který může znečistit celý palivový článek. CO<sub>2</sub> totiž reaguje s hydroxidem draselným a přeměňuje ho na uhličitan draselný (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), což zabraňuje správné funkci palivového článku. [19]



Právě z těchto důvodů se u alkalických palivových článků používá cirkulující elektrolyt. Funkce palivového článku je popsána rovnicemi elektrochemické reakce na katodě:



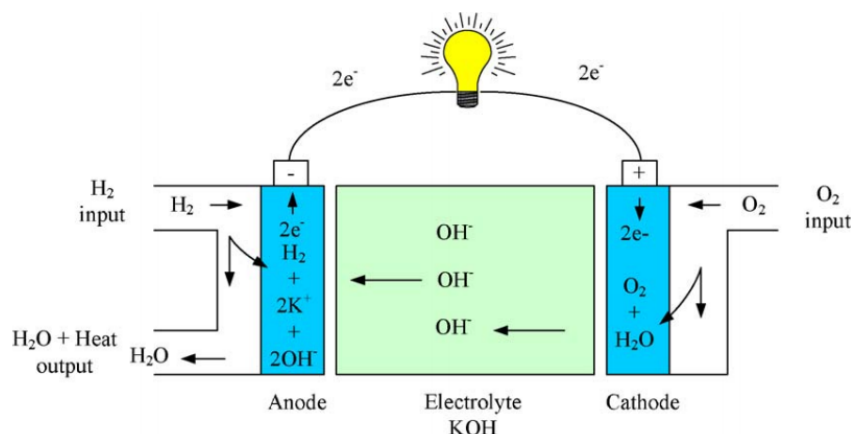
Na anodě:



Celková elektrochemická reakce pak je:



S vývojem elektrodových materiálů a optimalizace systému s AFC se stávají palivové články s alkalickým elektrolytem dostupným zbožím na komerčním trhu. Jejich princip můžeme vidět na obrázku č. 12.

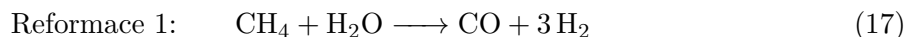


Obrázek 12: Palivový článek s alkalickým elektrolytem (AFC) [2]

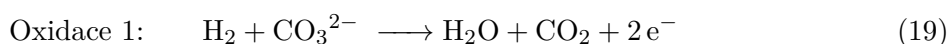
### 3.4 Palivové články s uhličitanovou taveninou (MCFC)

Tyto palivové články pracují při vysokých provozních teplotách dosahujících až 650 °C. Vysoká teplota je důležitá pro dosažení správné vodivosti uhličitanových solí tvořící elektrolyt. Právě kvůli vysoké teplotě MCFC není nutné pro elektrochemickou reakci použít drahé kovy na katalyzátor, na druhou stranu je potřeba použít materiály, které této teplotě odolají. Konstrukce palivových článků je tedy technicko-ekonomickým řešením. Vysoce korozivní uhličitanové soli mají tendenci téct, z čehož plyne hlavní nevýhoda a to potřeba utěsnění. [40] Nejčastěji používaným elektrolytem u palivových článků s uhličitanovou taveninou bývá 62 mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  a 38 mol%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . [40] Tloušťka elektrolytické taveniny ovlivňuje ohmické ztráty palivového článku. Se zvyšující se tloušťkou rostou ztráty přímo úměrně. Pro zvýšení účinnosti a tedy snížení těchto ztrát je důležité zmenšení elektrolytických sil působících ve struktuře. Účinnost také ovlivňují příměsi v elektrolytu např. přidáním Lithia zvýšíme iontovou vodivost elektrolytu, ale zároveň snížíme difúznost a zvýšíme korozi. U palivových článků s uhličitanovou taveninou namísto elektrolytu je anoda vyrobena ze slitiny niklu s chromem nebo hliníkem. Katoda je pak zhotovena z oxidu niklu (NiO) s příměsí lithia.

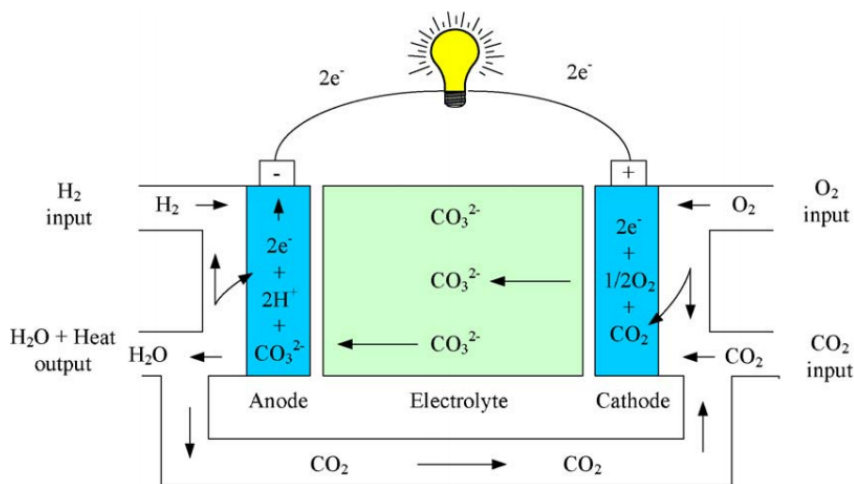
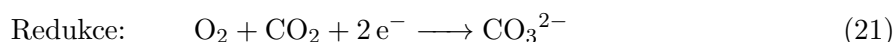
Na rozdíl od ostatních středoteplotních a vysokoteplotních vyčnívají MCFC svojí výhodou, kterou je vnitřní reformování paliva a tedy zjednodušení palivového systému. Pro reformování uhlovodíkového paliva se může využívat tepla uvolněného při elektrochemické reakci v palivovém článku, což zvyšuje účinnost celého systému. Na druhou stranu MCFC mají i své nevýhody, mezi které patří spékání niklové anody a rozpad NiO katody. [25] V palivových článcích s uhličitanovou taveninou dochází k elektrochemické reakci mezi vodíkem a ionty uhličitanu, což vytváří oxid uhličitý, vodu a elektrony. Na anodě se plyn použitý pro palivo (nejčastěji metan) a voda přeměňují na vodík, oxid uhličitý a oxid uhelnatý. [21] Zjednodušené schéma je názorné z obrázku č. 13.



Zároveň na anodě probíhají s těmito reakcemi další elektrochemické reakce oxidace, které spotřebovávají vodík a oxid uhelnatý pro tvorbu elektronů. Obě elektrochemické reakce využívají ionty uhličitanu ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) obsažené v elektrolytu. [21]



Jako u každého palivového článku nastává na katodě redukční reakce. Jinak tomu není ani u palivových článků s uhličitanovou taveninou. Na katodě je při této elektrochemické reakci vyloučen nový iont uhličitanu z kyslíku a oxidu uhličitého. [21]

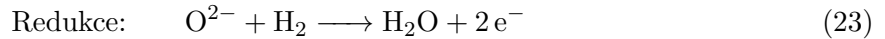
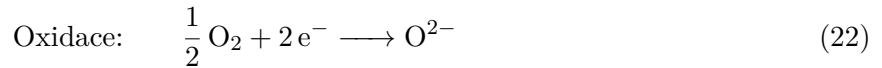


Obrázek 13: Palivový článek s uhličitanovou taveninou (MCFC) [2]

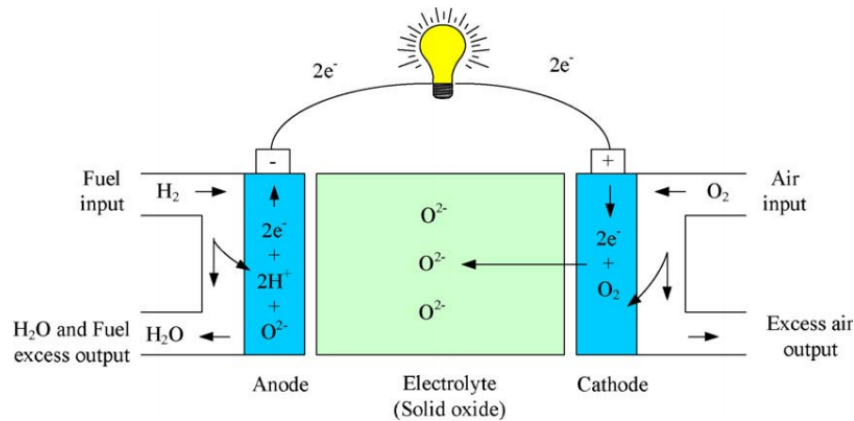
### 3.5 Palivové články s pevným elektrolytem (SOFC)

Palivové články s pevným elektrolytem jsou vysokoteplotní palivové články, které mají elektrolyt z pevného keramického oxidu kovu. Klasický SOFC pro svou funkci využívá směs vodíku a oxidu uhelnatého vytvořeného vnitřní reformací uhlovodíkového paliva a vzduchu tvořící okysličovadlo. Kvůli vysoké teplotní a chemické stálosti je pro elektrolyt využit Ytteriem-stabilizovaný zirkon

(YSZ), což je keramika ve které je krystalová struktura stabilizována oxidem yttritým. Tak jako u ostatních palivových článků i zde probíhá řada elektrochemických reakcí. Na katodě dochází k oxidaci kyslíku v redukční reakci, zatímco oxidace paliva nastává na anodě.



SOFC jsou dobře využitelné pro výrobu elektrické energie ve velkých systémech dosahujících až několika stovek MW. Pro zvýšení účinnosti se tak jako u ostatních vysokoteplotních palivových článků využívá i odpadní teplo z elektrochemických reakcí. V tomto případě je teplo využito na roztáčení plynových turbín, čímž vzroste elektrická i tepelná účinnost na 70 - 80 %. [40] Systémy využívající palivové články s pevným elektrolytem jsou velice spolehlivé, tolerují více druhů paliva, vyznačují se nízkými emisemi škodlivých plynů ( $\text{NO}_x$  a  $\text{SO}_x$ ) a jejich provoz je bez hluku. Z těchto důvodů je můžeme vzít v úvahu jako lokální zdroj elektrické energie pro oblasti mimo rozvodnou síť. SOFC ovšem mají i své nevýhody, mezi které patří dlouhý náběh, velké nároky na chlazení a další mechanické i chemické problémy se slučitelností technologií. Vědci se problematikou SOFC zabývají a tvrdí, že po vyřešení těchto problémů se SOFC může stát zdrojem nové generace. [21]



Obrázek 14: Palivové články s pevným elektrolytem (SOFC) [2]

## 4 Současné aplikace PEM palivových článků

Vzhledem k tomu, že PEMFC dokážou vyrábět elektrickou energii v jednotkách wattů až stovkách kilowattů je jejich současná aplikace vcelku rozsáhlá. Nejčastější použití je však v oblastech, kde nemůže být zavedeno elektrické vedení a je potřeba lokální výroba elektrické energie. Tato kapitola se proto zabývá nejčastějšími oblastmi využití PEMFC v poslední době.

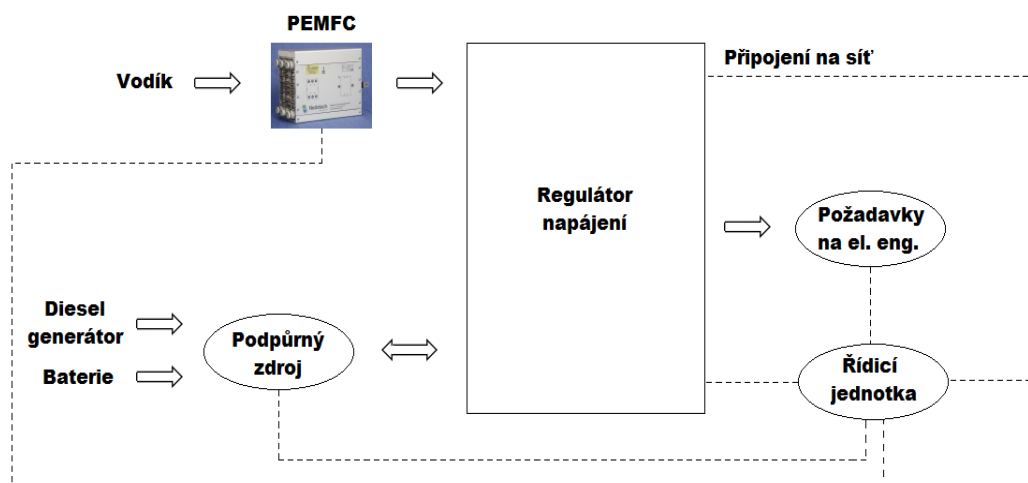
### 4.1 Distribuovaná výroba

Malé systémy výroby elektrické energie jako jsou větrné turbíny, fotovoltaické panely nebo mikroturbíny hrají důležitou roli v naplnění požadavků odběratelů. Termín distribuovaná výroba zahrnuje jakýkoliv malý zdroj elektrické energie nacházející se blízko spotřebitele. Z toho vyplývají základní výhody nad vzdálenými zdroji. Jsou to menší ztráty přenosem, nižší náklady, lokální regulace napětí a možnost přidat malé jednotky namísto velkých při špičkových odběrech.

Distribuované systémy s PEMFC jsou rozšířeny všude po světě a jsou použity pro napájení různých oblastí (nemocnice, školy, kanceláře aj.). Své uplatnění našly membránové palivové články také v telekomunikačních aplikacích, kde je potřeba zajistit nepřetržitou dodávku elektrické energie. V těchto systémech jsou nejčastěji PEMFC zapojeny do sítě jako zdroj dodatečné energie nebo jako nezávislý systém sítě pro napájení vzdálených oblastí. [10] Tyto systémy jsou podrobněji popsány v následujících kapitolách.

#### 4.1.1 Využití PEMFC jako hlavní zdroj

Použití PEM palivových článků jako hlavní zdroje elektrické energie je velice lákavé řešení vzhledem k jejich bezemisnímu provozu. K systémům s PEMFC můžeme přistupovat dvěma odlišnými způsoby. Prvním je systém s PEMFC obsahující baterie nebo jinou skladovací jednotku. Druhá varianta zahrnuje kombinaci PEM palivových článků s druhotným zdrojem elektrické energie jako je mikroturbína nebo diesel generátor. U obou zmiňovaných systémů je vodík pro PEMFC vyráběn v reformovací jednotce ze zemního plynu. [10] Základním principem takového systému je výroba elektrické energie z vodíku, která je řízena regulátorem napájení. Regulátor je přímo připojen na síť a je ovládán řídicí jednotkou, která zjišťuje požadavky na elektrickou energii. Řídicí jednotka může navíc dávat povel podpůrnému zdroji elektrické energie při jejím nedostatku. Schéma takového systému je na obrázku č. 15.

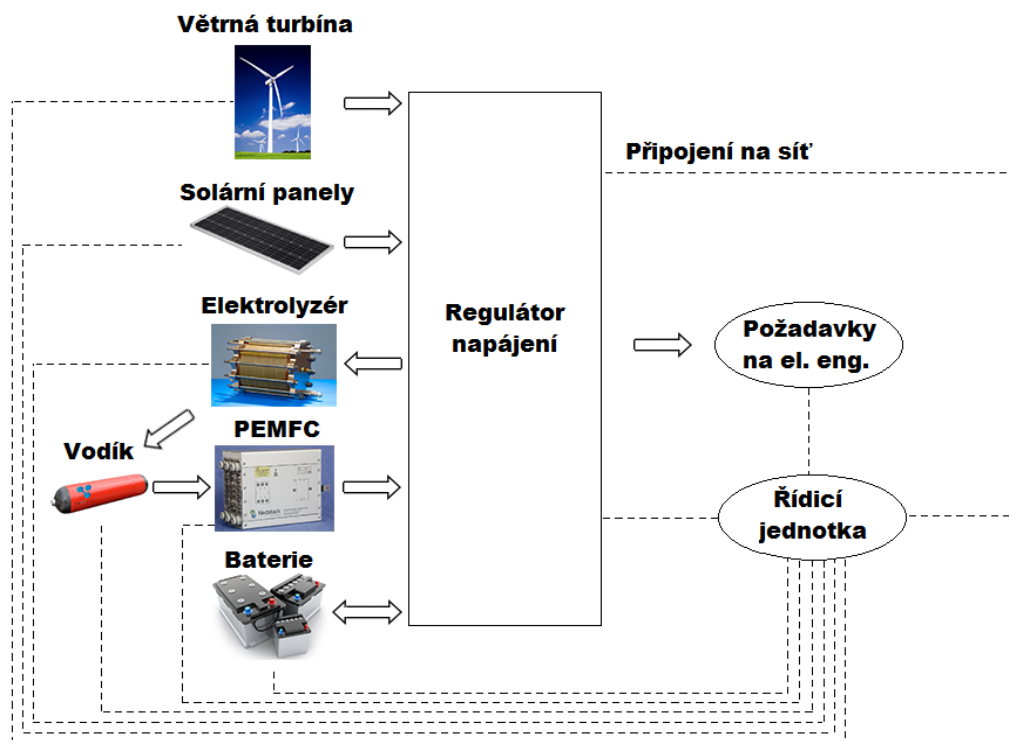


Obrázek 15: Obecné schéma systému s PEMFC jako hlavní zdroj [10]

#### 4.1.2 Využití PEMFC jako záložní zdroj

Jak už plyne z názvu jedná se o využití membránového palivového článku jako záložní zdroj v případě, že dojde ke ztrátě napájení z hlavního zdroje. Elektrické spotřebiče v případě výpadku neztrácí své napájení a nepřerušovaně zůstávají v provozu. Použití PEMFC článků jako záložní zdroj obvykle závisí na získávání elektrické energie z alternativních zdrojů jako jsou fotovoltaické panely nebo větrné turbíny. Tyto zdroje elektrické energie kopírují proměnlivé meteorologické podmínky a proto se vyrobená energie ukládá do vodíku za pomoci elektrolýzy nebo do baterií. Kromě toho systémy s palivovými články generují elektrickou energii v periodách, tzn. dodávají elektrickou energii když není dostatek elektrické energie z hlavních zdrojů pro napájení požadované zátěže.

Nejčastější možností akumulace elektrické energie jako zálohu byly vždy baterie. Nyní je však možno použít ekologicky čistší a spolehlivější záložní systémy složené z palivových článků. Jak již bylo zmiňováno, palivové články je možno použít s dodatečnou skladovací jednotkou nebo přípojkou na elektrickou síť. V případě, že systém s palivovými články není připojen k síti nazýváme jej tzv. „ostrovním systémem“. [10] Princip využití PEM palivových článků jako záložní zdroj je obdobný použití PEMFC jako hlavní zdroj. Na obrázku č. 16 můžeme vidět hlavní rozdíly, který spočívá v použití samostatného zdroje elektrické energie (ideálně alternativní zdroje). Energie z alternativních zdrojů se v době přebytku elektrické energie skladuje do baterií nebo za pomoci elektrolýzy do vodíku. Při nedostatku elektrické energie vydá řídicí jednotka povел k zapojení PEM palivových článků popř. baterií. Energií z alternativních zdrojů je zároveň umožněno přímo napájet zátěž tak, aby nedocházelo ke ztrátám při elektrolýze, skladování vodíku, nabíjení baterií nebo skladování v bateriích.



Obrázek 16: Distribuovaný systém s PEMFC jako záložní zdroj [10]

## 4.2 Přenosné aplikace

Právě díky své vlastnosti dodávat elektrickou energii v místech, kde není možné připojení na síť jsou PEMFC výhodné pro přenosné napájecí jednotky. Přenosné systémy s PEMFC získávají přednost nad klasickými deslovými generátory v oblastech, kde nechceme znečišťovat prostředí emisemi a hlukem. Stejně jako každá moderní technologie je výzkum palivových článků hnán vojenským průmyslem, kde nacházejí široké uplatnění. Zde se používají pro osobní přenositelné napájecí systémy, průzkumné drony, bezpilotní podmořská plavidla nebo lehká vozidla. Díky své nízké hmotnosti oproti bateriím zvyšují PEMFC mobilitu armády.

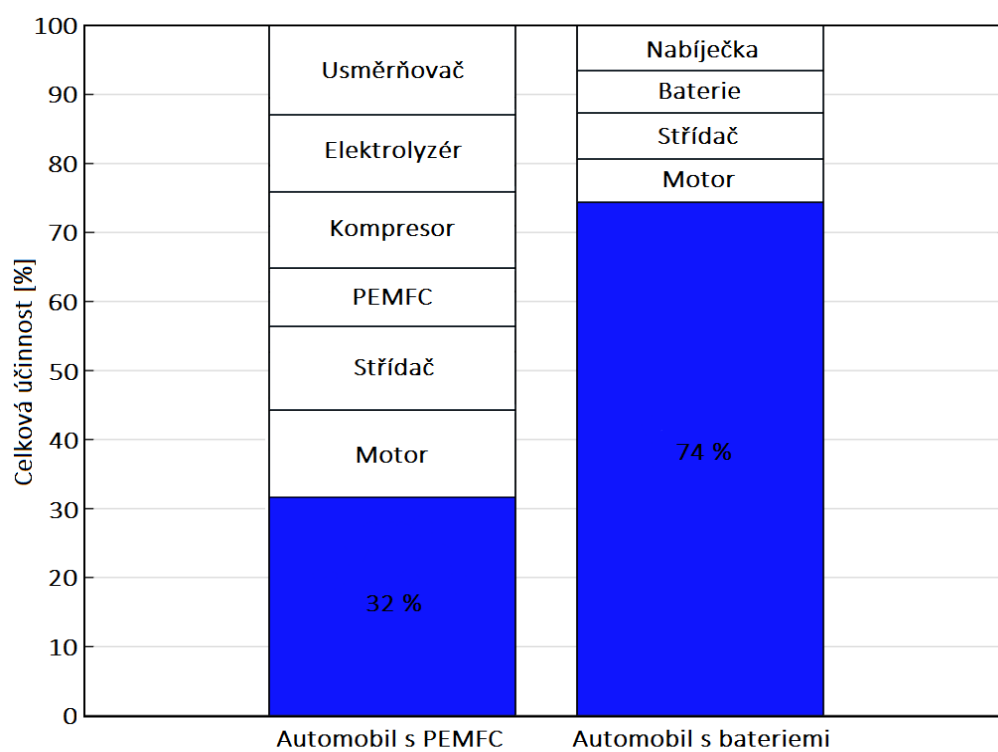
Další oblastí pro přenosné PEMFC je v každodenním použití osobních počítačů nebo mobilních telefonů. Zde mají PEMFC výhodu hlavně díky menším „nabíjecím“ časům a delší době napájení, každopádně PEMFC zaostávají za bateriemi svou komplikovaností a těžkopádností. Je však nutno podotknout, že v této oblasti mluvíme o tzv. mikroFC, což je v podstatě zmenšená verze membránového palivového článku. [10] Mají-li v budoucnu PEMFC nahradit použití baterií je potřeba dalšího technologického vývoje.

### 4.3 Dopravní průmysl

S celosvětovou snahu snížit používání fosilního paliva zažily v posledních letech elektromobily neuvěřitelný rozmach. Minulý rok se prodalo zhruba jeden milión elektromobilů a tento rok počet prodaných, elektrických vozidel společností Tesla, Nissan, BMW aj. vzrostl na 3 milióny. Nehledě na automobilku jsou zde pouze dvě možnosti provozu elektromobilů. Jedná se o výrobu elektrické energie v palivovém článku nebo dodání elektřiny z baterie. Pro oba způsoby napájení elektrických vozidel je možno využít alternativních zdrojů energie, proto není divu, že se výrobci předních automobilek snaží oba způsoby implementovat do svých výrobků. Oba způsoby napájení mají své výhody a nevýhody. Na první pohled se vodík zdá být chytřejším řešením, neboť oproti bateriím s maximální hustotou energie 190 Wh/kg může dosáhnout až 40 kWh/kg, což je 210× více energie. [13] Vodíku zároveň nahrává nízká hmotnost, což je nejen u elektromobilů, ale i u leteckého průmyslu klíčový faktor.

Ve zmíněných aplikacích je pro uživatele velice důležitá doba tankování, která je u vodíkem poháněných vozidel přibližně 5 minut, zatímco u baterií až 3 hodiny. Zhodnocením těchto vlastností je vodík jasným vítězem. Použití vodíku však začíná za bateriemi zaostávat vezmeme-li v potaz celý proces výroby. Jednoduše řečeno vyrobit vodík je daleko dražší než pouze dobít baterii za cenu elektrické energie. Při použití PEMFC pro pohon elektromobilu navíc vstupují do účinnosti další procesy nebo technologie, které celkovou účinnost snižují. Pro porovnání účinnosti elektromobilů s bateriemi a PEMFC budeme uvažovat už vyrobenou elektrickou energii a účinnost její výroby nebude do výpočtu zahrnuta. Zároveň uvažujme pro každý technologický krok nejlepší možné účinnosti. Vzhledem k tomu, že hlavní výhoda elektromobilů je nezatěžování prostředí emisemi budeme uvažovat výrobu vodíku elektrolýzou (80 %). Ještě před vstupem do elektrolyzátoru se však musí elektrická energie usměrnit (90 %). Plynný vodík vyrobený v elektrolyzátoru je pro větší kapacitu skladování nutno stlačit (87 %), zůstává však v plynném stavu neboť uskladňovat kapalný vodík je komplikované a ekonomicky náročné. Po stlačení vodíku následuje účinnost samotného PEMFC (60 %), přičemž někteří odborníci odhadují, že okolo roku 2030 vzroste teoretická účinnost PEMFC až na 70 %. Protože se v elektromobilech používají asynchronní motory je potřeba stejnosměrné napětí z PEMFC přeměnit na AC střídačem (90 %). Přeměnu elektrické energie na točivou a tedy pohyb vozidla zajišťuje elektromotor (95 %), čímž se v nejlepším případě dostáváme na celkovou účinnost vozidel s PEMFC na 42 %. Oproti tomu vozidla s bateriemi využívají elektrickou energii ze sítě a pomocí nabíječky (92 %) nabíjejí baterie (95 %) umístěné v elektromobilu. Z baterií se stejnosměrná elektrická energie přeměňuje na střídavou (90 %), aby mohla napájet elektromotor s účinností 95 %. [26] Vezmeme-li v potaz dané účinnosti dosahují elektromobily s palivovými články účinnosti 32 % - 47 %. Je třeba dbát na skutečnost, že tyto data jsou čistě teoretické. Celková účinnost vodíkového vozidla bude ve skutečnosti nižší.





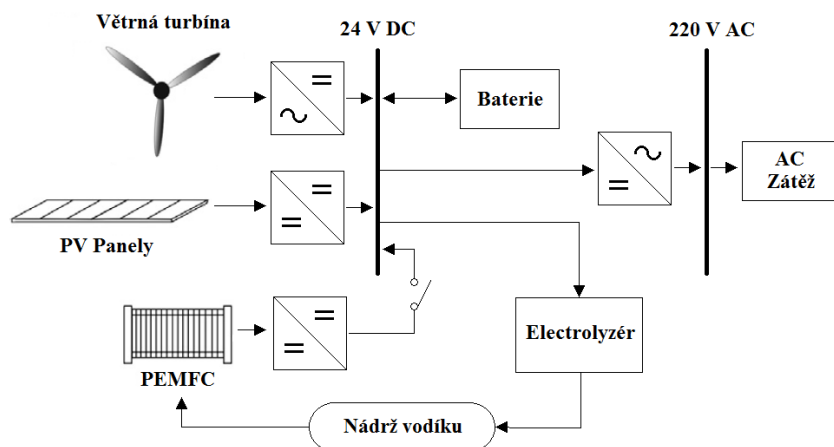
Obrázek 17: Srovnání účinnosti vozidla s PEMFC a baterií

## 5 Komerční systémy na bázi PEMFC

### 5.1 Hybridní meteostanice Istanbul, Turecko

Tato meteostanice je typickým příkladem samostatného, na síť nepřipojeného systému, který získává energii z 8 solárních panelů (800 W) a větrné turbíny (1 kW). Pro zajištění spolehlivosti dodávky elektrické energie je systém doplněn o PEM palivový článek (2 kW), který slouží jako záložní jednotka. Jedná se o klasický princip akumulace přebytečné energie ze solárních panelů a větrné turbíny do vodíku za použití elektrolyzáru (0,4 kW). [9] Systém je ke všemu vybaven olověnými bateriemi. Principiální schéma zapojení je patrné z obrázku č. 18. Energie vyrobená ve větrné turbíně je usměrněna a poté je stejně jako energie z PV panelu přivedena přes regulátor napětí na 24 V přípojnici. Odtud je možno elektrickou energii skladovat v bateriích nebo za použití invertoru přímo napájet střídavou zátěž. Do tohoto systému vstupuje okruh s elektrolyzérem a PEM palivovým článkem. Jedná se o model PEMFC FuturE Jupiter, který má výstupní napětí 48 V. Z toho důvodu se musí napěťová hladina upravit DC-DC měničem na jednotnou hodnotu 24 V. [9] Protože jsou baterie energeticky efektivnější (je efektivnější v nich skladovat a brát z nich elektrickou energii) mají při napájení a nabíjení přednost. Pouze v případě nedostatku elektrické energie z alternativních zdrojů nebo baterií se připojují PEMFC. Základním předpokladem je, že palivový článek nebo baterie jsou schopny plně pokrýt požadavky na elektrickou energii meteostanice.

Pro optimální využití energie je důležité správně navrhnout strategii řízení napájení. Rozhodujícími faktory jsou energie dodávaná alternativními zdroji a stav nabití baterií. Nastavení systému vyplývá z několika algoritmů. Je-li v systému přebytek energie spustí se elektrolyzátor a baterie se vybíjí. Pokud není dostatek energie a zároveň je v nádrži vodíku překročen určitý tlak spouští se PEM palivový článek a baterie se nabíjí.

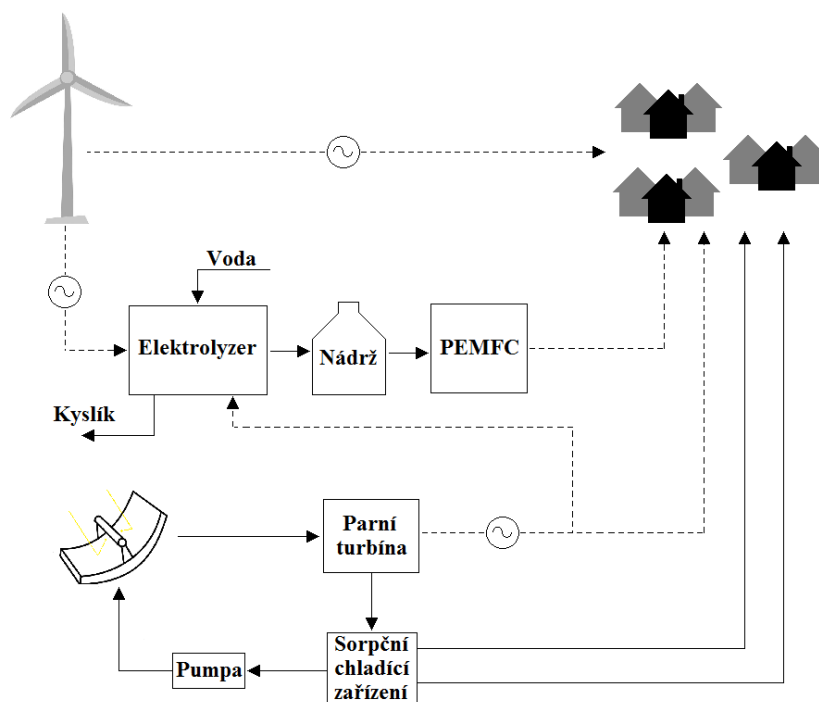


Obrázek 18: Blokové schéma zapojení hybridní meteostanice [9]

## 5.2 Vodíkový systém pro obytné oblasti Ontario, Kanada

Jak je patrné z obrázku č. 19 systém slouží k zásobování běžných domácností elektrickou (čárkovanou čarou) a tepelnou energií popř. chlazením (plnou čarou). Energií získávanou z větrné elektrárny je možno přímo zásobovat domácnosti nebo ji skladovat ve formě vodíku. Odlišnost tohoto systému spočívá ve využití parabolických solárních kolektorů. Parabolické zrcadla soustřeďují sluneční záření v ohniskové vzdálenosti, ve které je umístěno potrubí s proudící vodou. Následkem je přeměna vody v páru, která je využita pro pohon parní turbíny a tudíž výrobu elektrické energie. V době přebytku elektrické energie se elektřina vyrobená parní turbínou využívá pro napájení elektrolyzáru a výrobě vodíku. Odpadní pára z turbíny je ke všemu využívána v chladicím systému založeném na principu absorpčního chlazení.

Zvyšuje-li se intenzita slunečního záření roste i výkon dodávaný do elektrolyzáru, proto se zvyšuje i hmotnostní průtok vyrobeného vodíku. Každopádně při zvýšení spotřeby elektrické energie elektrolyzéry klesá celková účinnost systému, avšak systém se stává spolehlivější s hlediska dodávky elektrické energie. [35]



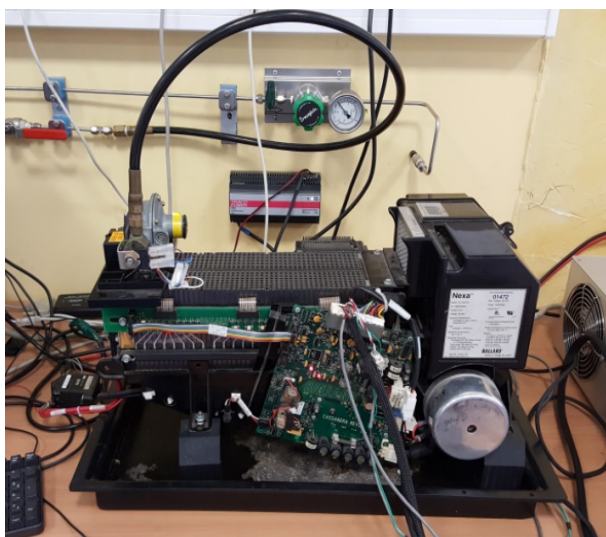
Obrázek 19: Blokové schéma vodíkového systému pro obytné oblasti [35]

Tento systém je navržen tak, aby zásoboval 100 domácností v Oshawě elektřinou, teplem, popř. pro ně zajišťoval chlazení z bezemisních zdrojů. Tyto domácnosti ročně spotřebují 1381,5 MWh v podobě elektrické energie. Většinu spotřeby zajišťuje 20 větrných turbín s výkonem 964,8 MW/rok, přičemž 459,48 MW/rok je pak dodáno z generátoru spojeného s parní turbínou. Bylo určeno, že přibližně 42,78 MWh/rok tvoří přebytkovou energii užívanou v elektrolyzérech o výkonu 4,88 kW. Celková účinnost systému je určena na 43 %. [35]

### 5.3 Samostatný PV vodíkový systém v Talghanu, Írán

Samostatný PV-vodíkový systém je obdobný jako u meteostanice popsané v kapitole 5.1. Skládá se z pole fotovoltaických panelů, alkalického elektrolyzérů, nádrže na vodík, PEM palivového článku, baterií a střídače. Blokové schéma zapojení je téměř totožné se zapojením na obrázku č. 18, v tomto případě však není připojena větrná turbína. Na obrázku č. 20a můžeme vidět samotný PEM palivový článek i s řídicí elektronikou. Jedná se o model Nexa<sup>TM</sup> 1200 W s maximálním výstupním napětím 50 V DC. [33] Zmiňovaný model PEMFC je vybaven hlídačem napětí jednotlivých stupňů palivového článku (CVM) pro zajištění správné funkce. Napětí modulu palivových článků je monitorováno z důvodu diagnostiky, řízení a bezpečnosti. Nexa<sup>TM</sup> 1200 W navíc nevyžaduje zvlhčování paliva a je chlazen pouze vzduchem, což zjednodušuje celkovou konstrukci.

Obrázek 20b pak zobrazuje zdroj celého systému tvořeného polem polykrystalických solárních panelů s výkonem 45 W. Pole je navrženo na celkový výkon 10 kW, což plně pokryje špičkové zatížení budovy.



(a) PEM palivový článek



(b) Pole solárních panelů

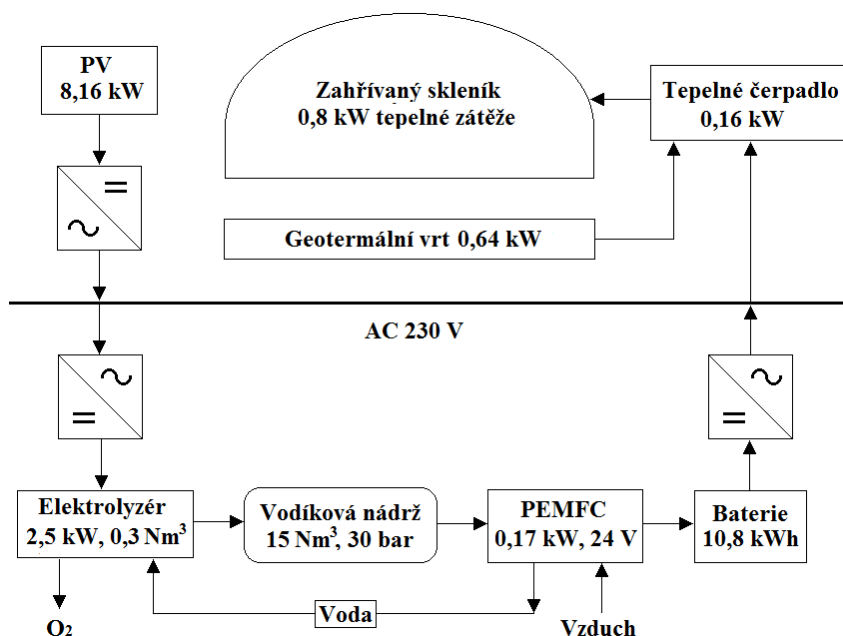
Obrázek 20: PV-vodíkový systém v Talghanu [33]

Vzhledem k soudobosti spotřebičů v budově nemusí být energie dodávána ze solárních panelů plně využita z toho důvodu se přebytečná energie akumuluje do vodíku. Energie získávána ze solárních panelů má stochastický průběh a proto jsou i zde využity baterie. Zařízení v Talghanu využívá 60 baterií, přičemž 12 baterií je zapojeno sériově a tvoří jednu řadu. Jednotlivé řady jsou k sobě připojeny paralelně a každá z nich je schopna dodat 14,4 kWh elektrické energie. Kromě baterií se zde používá i akumulace do vodíku vyrobeného v elektrolyzérů. Bipolární alkalický elektrolyzér se skládá z 10 článků a při maximálním výkonu 5 kW je schopen vyrobit

1 Nm<sup>3</sup>/h. Z elektrolyzáru putuje vodík do nízkotlaké nádrže („mezi úložiště“), která je připojena na kompresor. Ten stlačuje vodík do vysokotlaké nádrže a drží ho na tlaku 10 bar. [33]

#### 5.4 Ekologický skleník Valenzano, Itálie

Skleník je zhotoven ze dvou vrstev polyethylenového filmu s plochou podstavy 32 m<sup>2</sup>. Základní princip systému je sběr sluneční energie fotovoltaickými panely a akumulace elektrické energie do vodíku během dne. V noci je potřeba skleník vyhřívat k čemuž se využívá tepelné čerpadlo napájené z PEM palivového článku. Systém se tedy skládá ze solárních panelů o ploše 56 m<sup>2</sup> a výkonu 8,16 kW, alkalického elektrolyzáru (2,5 kW), skladovací nádrže na vodík o objemu 15 m<sup>3</sup> s tlakem 30 bar, PEM palivového článku s 2 kW špičkového výkonu, vyrovnávacích baterií s kapacitou 10,8 kWh a tepelného čerpadla země-voda. [3] Schéma takového systému je na následujícím obrázku.



Obrázek 21: Blokové schéma ekologického skleníku [3]

Solární panely vyrábějí od 8:00 do 18:00 elektrickou energii a přes měnič napětí je elektrická energie převáděna z DC na AC. Vývod ze střídače je připojen na AC přípojnicí 230 V, ke které je možno připojit i další spotřebiče skleníku. Ve dne je elektrická energie z panelů používána pro výrobu vodíku. V čase od 19:15 do 7:50 klesá teplota pod 20 °C a skleník je vyhříván teplou vodou z tepelného čerpadla. V tomto okamžiku je třeba spustit palivový článek, který v době kdy nesvítí slunce dodává potřebnou elektřinu pro kompresor tepelného čerpadla. Odpadním prvem PEMFC je kromě tepla i voda, která je okružním oběhem využívána při elektrolýze. V tomto cirkulačním oběhu je vodu možno i doplňovat. Tepelná energie je v tomto případě získávána z 120 m hlubokého vrtu, ve kterém je umístěn tepelný kolektor ve formě potrubí. Při návrhu

tepelného čerpadla vstupuje do výpočtu mnoho faktorů jako jsou vnitřní a venkovní teplota, sluneční záření, rychlost větru, teplota půdy, povrch, geometrie a orientace skleníku, tepelné ztráty, ventilace. Právě díky těmto okolnostem je návrh tepelného čerpadla značně komplikovaný.

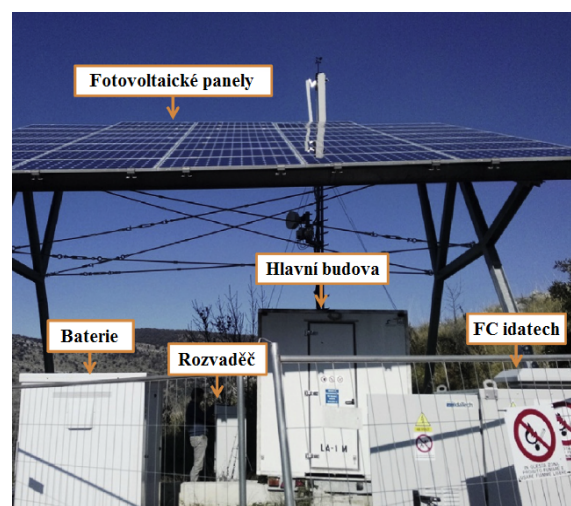
Vezmeme-li v úvahu účinnost fotovoltaických panelů 12 %, elektrolyzáru 48 %, PEM palivového článku 40 % a topný faktor tepelného čerpadla 4,7 je celková účinnost systému během dne 11 %. Při porovnání konkurenční technologie solárních kolektorů kombinovaných se zásobníkem vody by systém mohl dosáhnout účinnosti až 40 %, avšak teploty vzduchu při tomto ohřevu jsou daleko nižší. [3]

## 5.5 Projekt FC Powered RBS

Náplní projektu FCPoweredRBS (Fuel cell powered Radio Base Station) je napájení rádiových základnových stanic, které zodpovídají za příjem a přenos rádiových signálů z mobilního telefonu popř. tvorbu mobilních telekomunikačních sítí (3G, 4G, 5G). S velkým rozšiřováním těchto sítí je nutnost výstavby nových rádiových stanic, které se mohou nacházet v odlehlých oblastech. Ideální případ je na místo dieselových elektrocentrál použití bezemisních zdrojů jako je palivový článek v kombinaci s alternativním zdrojem elektrické energie. Nejnovější studie předpokládají, že koncem roku 2020 bude ve světě 400 000 rádiových stanic napájených z alternativních zdrojů. Na obrázku 22a je rádiová stanice umístěná v Fianu Romanu. Vlevo můžeme vidět svazek nádrží s plynným vodíkem při tlaku 200 barů. Uprostřed je pak samotná vysílací věž. Na obrázku 22b můžeme vidět rádiovou stanici v Sonnino. Zde jsou umístěny fotovoltaické panely se špičkovým výkonem 5,5 kW, které zároveň slouží jako stínění pro budovu s vodíkovou nádrží (popř. metanovou nádrží). Na obrázku také můžeme vidět olovené baterie schopné dodat 640 Ah při napětí 48 V. V pravém dolním rohu obrázku je vidět 2,5 kW PEMFC značky BALLARD. [6]



(a) FC powered RBS Fiano Romano



(b) FC powered RBS Sonnino

Obrázek 22: Rádiové základové stanice v Itálii [6]

Stejně jako baterie je i palivový článek chráněn před vnějšími vlivy krytem. Průměrný výkon rádiové věže v Soninnu je při plné zátěži 0,65 kW. Tyto parametry se odlišují od ostatních palivovým článkem napájených RBS (umístěných v Baschi, Fiano Romano, Coll Turchina, Sasso, Campoleone) pouze nepatrně. [6]

Systém napájení rádiových základových stanic je následující. Energie ze solárních panelů je řízena regulátorem napájení vybaveným MPPT (Maximum Power Point Tracking) tak, aby byl zajištěn maximální výkon. Výstup regulátoru je vyveden na 48 V stejnosměrnou přípojnici, na kterou jsou připojeny záložní baterie, elektrolyzátor, PEMFC a zátěž. Z elektrolyzátoru je vyveden okruh vodíku nejdříve do pomocné nádrže o tlaku 30 barů. Odtud je vodík stlačován kompresorem do nádrže s tlakem 200 barů. Pomocná nádrž je zde umístěna čistě z důvodu úspory elektrické energie tak, aby kompresor neběžel trvale. Konečným stupněm vodíkového okruhu je PEM palivový článek. Nepřetržitý provoz vysílací stanice vyžaduje stálou dodávku elektrické energie, což komplikuje logiku správy energie. Je-li energie z fotovoltaických panelů větší než potřebná energie k napájení stanice je přebytek akumulován do baterií a vodíku (prioritně baterií kvůli lepší účinnosti). V případě, že je energie z fotovoltaických panelů nedostatečná pro napájení, je energie odebírána z baterií (prioritně) a PEMFC. [6]



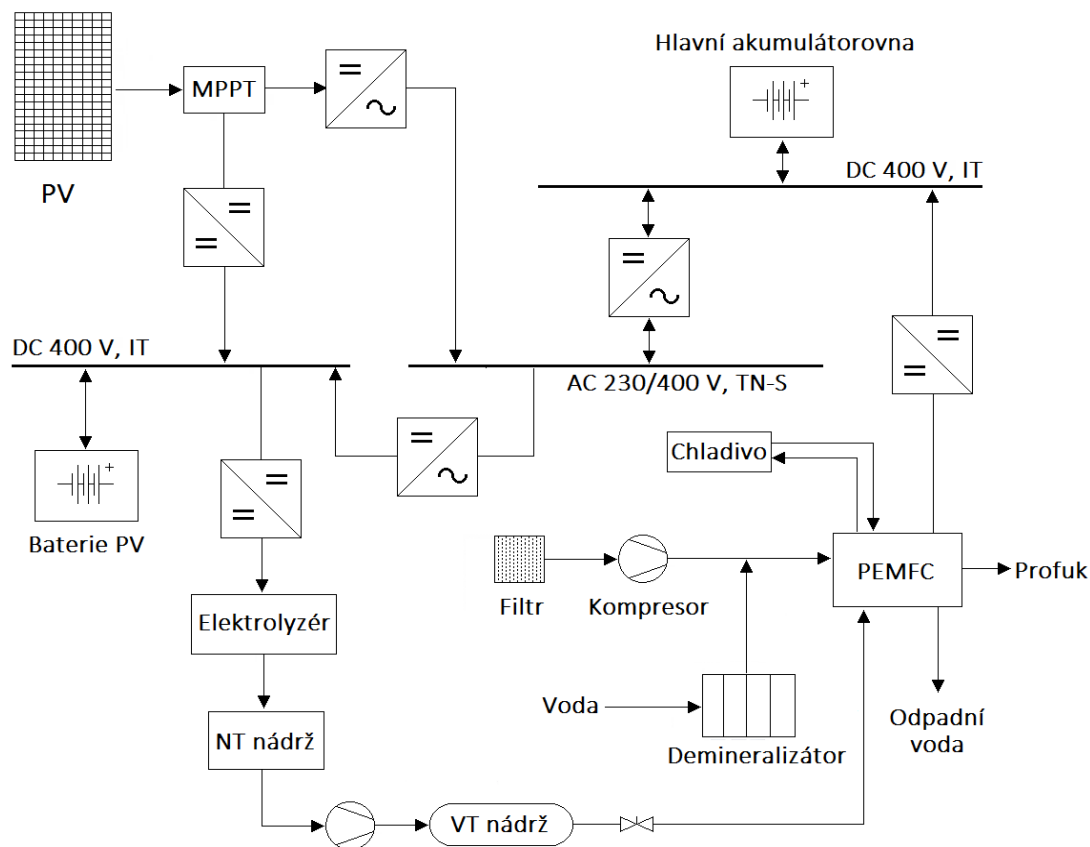
## 6 Laboratorní vodíkový akumulční systém

Laboratoř vznikla v rámci projektu ENET (Energetické jednotky pro využití netradičních zdrojů energie), jehož cílem je rozvoj alternativních energetických zdrojů. To zahrnuje výzkum a vývoj technologie zpracování a dopravy energetických surovin, efektivní přeměny energie a tzv. mikrosítí.

Jak je patrné z obrázku č. 23 využívá laboratoř vodíkových technologií pole solárních panelů se špičkovým výkonem 22,5 kW, které jsou umístěny na střeše hlavní budovy a haly. Fotovoltaické panely jsou uspořádány do tří sekcí: 60× polykrystalický panel Trina Solar (210 Wp), 18× polykrystalický EcoDuoAUO (230 Wp) a 10× amorfní Fatrasol Model 576 (576 Wp). Přeměněná energie je řízena MPPT regulátorem napájení a podle potřeby je užívána pro pokrytí vlastní spotřeby centra nebo v případě jejího přebytku je ukládána do baterií. Systém také umožňuje akumulovat energii ve formě vodíku prostřednictvím elektrolýzy vody. Podle obrázku č. 23 můžeme rozdělit systém na stejnosměrnou a střídavou část, které jsou spolu propojeny měničem napětí. Na střídavou sběrnici je spolu s dieselovým záložním generátorem připojena UPS (Uninterruptible power supply) se zálohou 15 kVA. Přes měnič napětí je zde navíc vyveden vývod na stejnosměrnou přípojnici s napětím 400 V, ke které je připojena hlavní akumulátorovna. Zde jsou použity dva druhy akumulátorů: s kapacitou 930 Ah (hlavní) a s kapacitou 100 Ah (doplňkové). V obrázku můžeme vidět dvě stejnosměrné přípojnice. Jedná se však o jednu a tu samou, neboť jsou v reálném zapojení propojeny.

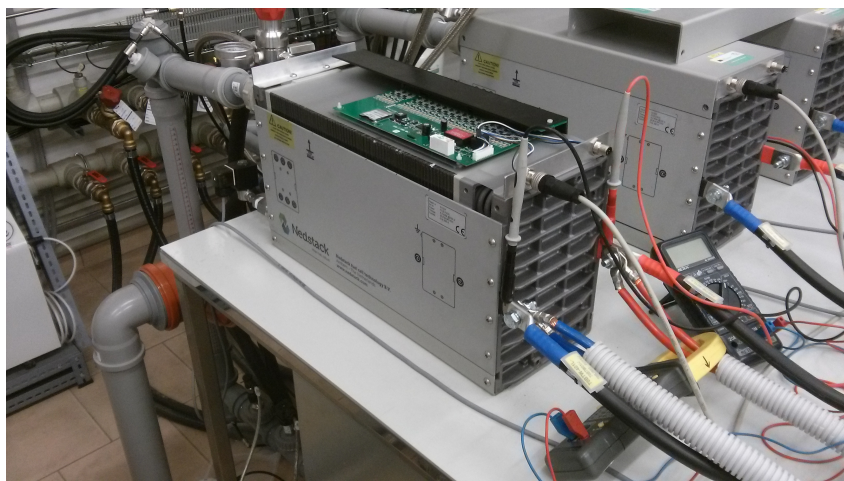
Na zmiňovanou stejnosměrnou přípojnici jsou napojeny PEM elektrolýzery s celkovým příkonem 17,6 kW a možnou produkcí vodíku 1009 Nl/h. Vyrobený vodík je skladován v nádržích a poté je zpětně využit pro výrobu elektrické energie přes PEMFC. Tuto přeměnu zajišťuje 5 PEM palivových článků NEDSTACK FCS 8-XXL, přičemž každý z nich by měl být schopen výkonu 8 kW při odběrném proudu 230 A. Pro provoz PEMFC je nutné dodávat vodík a vzduch potřebný k elektrochemické reakci. Aby nedocházelo ke zvýšené degradaci nebo snížení účinnosti PEMFC musí mít oba plyny dostatečnou vlhkost a čistotu. Dodávaný vodík musí mít při teplotě 65 °C relativní vlhkost  $\geq 50 \%$  a čistotu odpovídající stupni  $\geq 2,5$  (dle ČSN ISO 14687-2:2008). Vzduch spotřebovaný palivovým článkem je zvlhčován rozprašovačem v přívodním potrubí na relativní vlhkost  $\geq 80 \%$ . Při plném výkonu je spotřeba vodíku 102 Nl/min a 488 Nl/min vzduchu. Rozdílný objem plynů je zapříčiněn tím, že ve vzduchu je pouze 21 % kyslíku. Na obrázku č. 23 můžeme vidět, že do PEMFC vstupuje vodík a filtrovaný vzduch. Výstupy palivového článku jsou na odpadní vodu a profuk. Při elektrochemické reakci vzniká teplo, které zahřívá PEMFC. Z toho důvodu je zde připojen okruh chlazení procházející vnitřkem palivového článku pro snížení teploty. Vzduch vháněný do PEMFC je filtrován a zvlhčován zvlhčovací jednotkou FOG 100 v přívodním potrubí. Tento proces je důležitý, aby nedocházelo k vysychání PEM membrány a tudíž snižování životnosti. Rozprašovaná voda musí být zbavena minerálů, které by mohly membránu zanášet a tím zhoršovat její propustnost. To má na starost demineralizátor vody SCI-AQUA RODEI 200C, který upravuje vodivost vody na  $1 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ .





Obrázek 23: Principiální schéma laboratoře vodíkových technologií

Na obrázku č.24 můžeme vidět zmiňovaný PEM palivový článek zbavený vrchního krytu. Z tohoto obrázku jsou patrné bipolární desky jednotlivých palivových článků (64). Dále můžeme na přední straně vidět stejnosměrné výstupní terminály, na zadní straně je pak umístěn přívod vzduchu, vodíku a okruh chlazení.

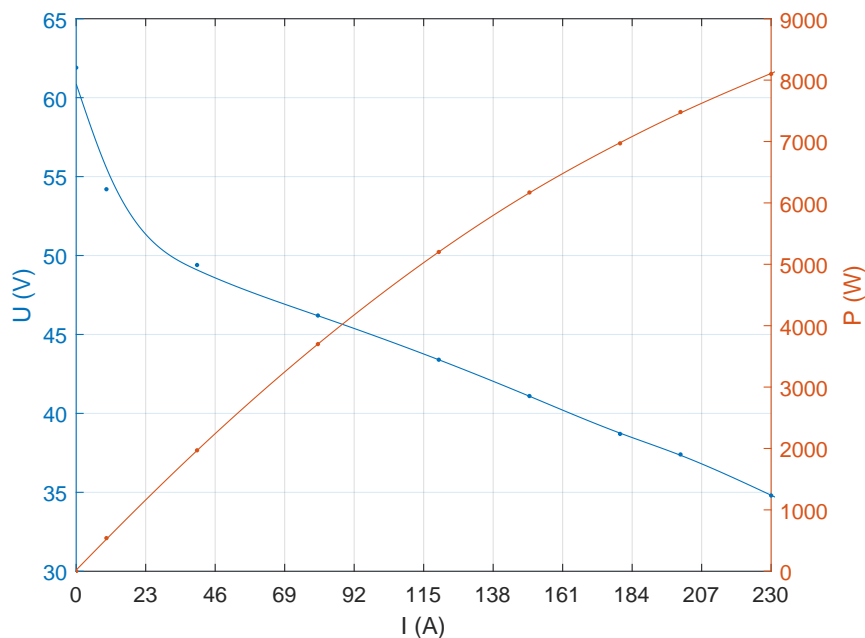


Obrázek 24: Palivový článek v TCO Vítkovice

## 6.1 Měření na reálném systému s PEMFC

Z důvodného podezření špatné funkce prvního modulu palivových článků je nutné ověřit, zda elektrické vlastnosti udávané výrobcem odpovídají skutečnosti. Současně bylo provedeno srovnání s hodnotami plně funkčního modulu. Po uvedení prvního modulu palivových článků do provozu jsou přiváděny reakční plyny a elektrický výstup PEMFC je připojen na elektronickou zátěž EA-EL 9400-150. Ta se zvyšuje s pravidelným krokem a současně se odečítají měřené hodnoty proudu a napětí. Za tímto účelem je pro měření proudu použit klešťový multimetr, zatímco napětí je odečítáno z digitálního multimetru. Moduly PEM palivových článků jsou vybaveny měřicí jednotkou, která vyhodnocuje vnitřní teplotu a napětí na jednotlivých palivových článcích. Potřeba měření napětí na každém stupni PEMFC je z důvodu jednodušší identifikace poruch, ty totiž zapříčiní snížené nebo nulové napětí. Hodnoty z nepřetržitě měřicí jednotky PEMFC jsou za pomoci sběrnice CAN posílány na měřicí kartu a následně jsou ukládány. Měření neelektrických veličin jako je průtok reakčních plynů do palivového článku je uskutečněno řadou průtokoměrů tak, aby následně bylo možno vypočíst spotřebu vodíku a vzduchu. Měření je i průtok vody využíván ke zvlhčování vzduchu potřebného pro elektrochemickou reakci. Vstupní a výstupní veličiny palivového článku jsou změřeny pro každou hodnotu výkonu pětkrát v pětiminutovém intervalu. V grafech jsou pak vyneseny zprůměrované hodnoty z těchto pěti minut.

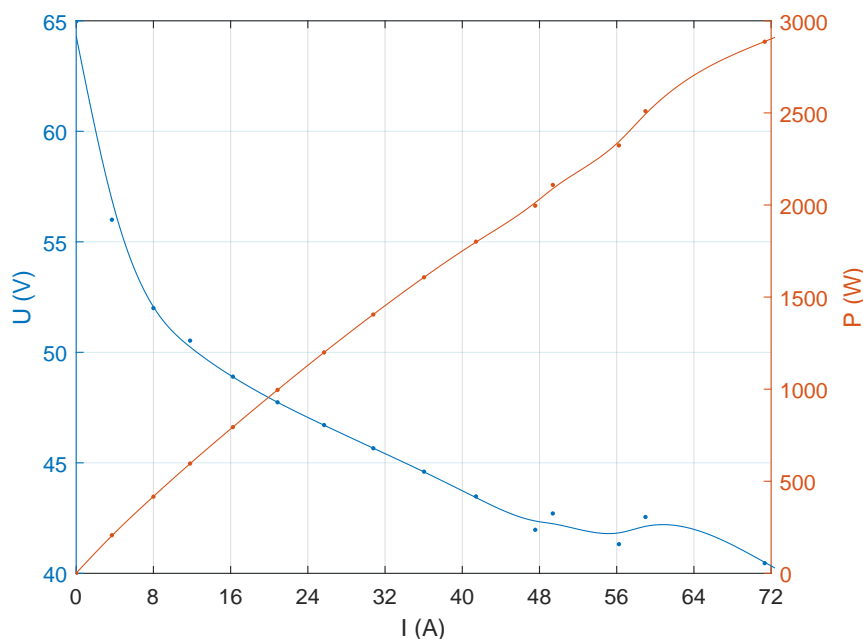
Na obrázku č. 25 můžeme vidět průběh napětí a výkonu v závislosti na odebíraném proudu. Jedná se o charakteristiku udávanou výrobcem, ze které lze vyčíst napětí naprázdno (62 V) a výkon při maximálním zatížení (8 kW) jednoho modulu.



Obrázek 25: Udávaná závislost napětí a výkonu na proudu

## 6.2 Rozbor naměřených dat

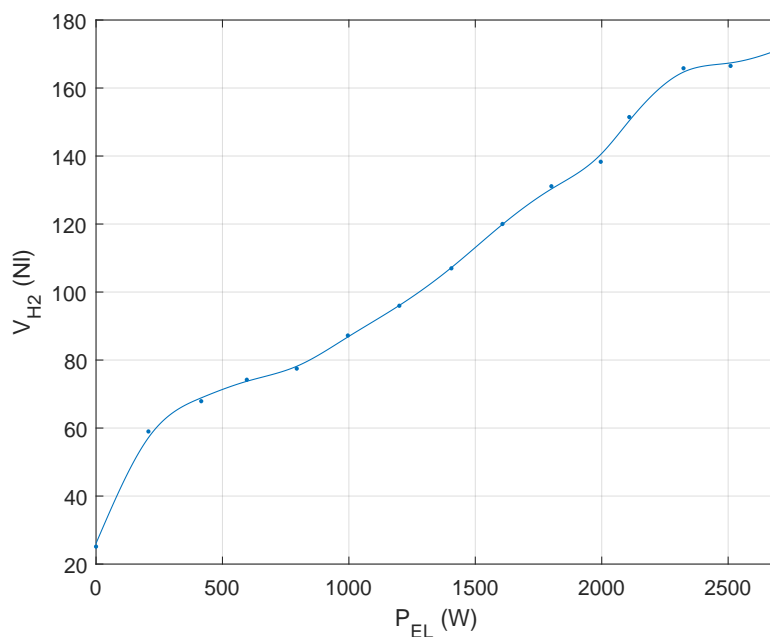
Průměrné hodnoty z pětiminutového intervalu můžeme vynést do grafu závislosti napětí a výkonu při měnící se zátěži. Z této závislosti (obrázek č. 26) je patrné, že naměřený výkon dosahuje maximálně 2,7 kW. Tato skutečnost napovídá, že modul palivových článků není v optimálním stavu. Při dalším porovnání naměřené voltampérové charakteristiky s hodnotami udávanými výrobcem je patrný zákmit. Ten je způsoben změnou četnosti profuků palivového článku tak, aby byl schopen dodat dostatečnou energii do zátěže. Prvotní četnost profuku je nastavena na hodnotu  $1 \times$  za 30 s, to je však potřeba změnit při proudu 49,38 A na  $1 \times$  za 20 vteřin. V průběhu měření bylo nutno zvýšit četnost profuků i při hodnotě 58,98 A na  $1 \times$  za 15 vteřin.



Obrázek 26: Změřená závislost napětí a výkonu na proudu

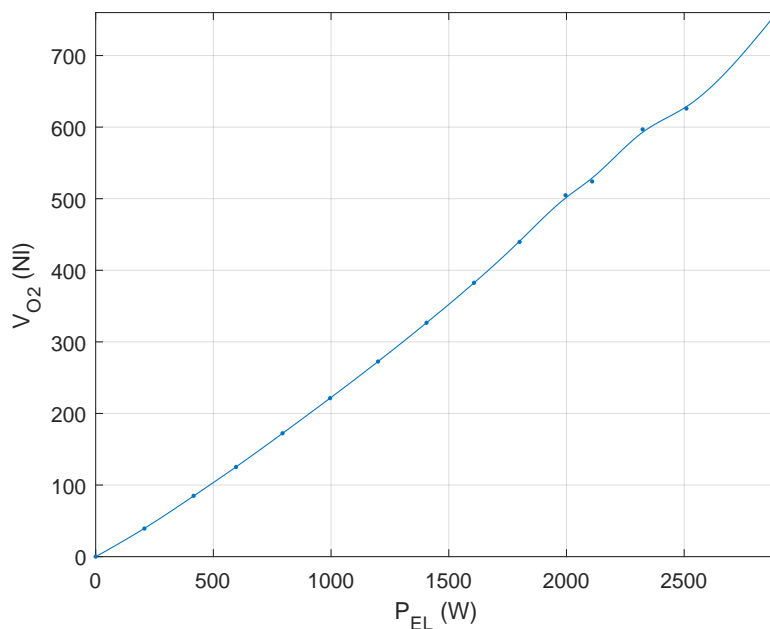
Jak již bylo zmiňováno výše je během měření zaznamenávána i spotřeba reakčních plynů. Z naměřených hodnoty jsou vypočteny průměry z pětiminutových intervalů a jsou vyneseny do závislosti objemu spotřebovaného paliva na výkonu palivového článku. Na obrázku č. 27 je patrná závislost spotřebovaného vodíku na elektrickém výkonu PEMFC. Z této závislosti můžeme vidět, že i při nulovém výkonu není spotřeba vodíku nulová. Tato skutečnost je způsobená propouštěním části vodíku skrz membrány modulu palivových článků. Vodík, který projde modulem bez využití opouští palivový článek výstupem pro vzniklou vodu. U těchto systémů je běžné recirkulovat nevyužitý vodík zpět na vstup do modulu palivových článků. K této funkci je využito dmychadlo, které vrací vodík zpět do oběhu a tudíž dochází ke snížení spotřeby vodíku.

Laboratoř TCO - Vítkovice nevyužívá recirkulace vodíku, neboť polymerní membránou projde pouze malé množství. Při delším užívání modulů palivových článků se zde však vodík hromadí a místnost vyžaduje z bezpečnostních důvodů odvětrávání.



Obrázek 27: Závislost objemu vodíku na výkonu PEMFC

Stejně jako spotřeba vodíku i spotřeba kyslíku (tedy vzduchu) roste se zvyšujícím se výkonem. V případě vzduchu je však průběh v grafu č. 28 téměř lineární, dosahující při výkonu 2,7 kW 757 Nl. Z těchto hodnot je patrné, že spotřeba vzduchu je několikanásobná oproti spotřebě vodíku. Ve skutečnosti je však spotřeba téměř totožná, neboť palivový článek využívá v elektrochemické reakci pouze kyslík tvořící 21 % vzduchu.



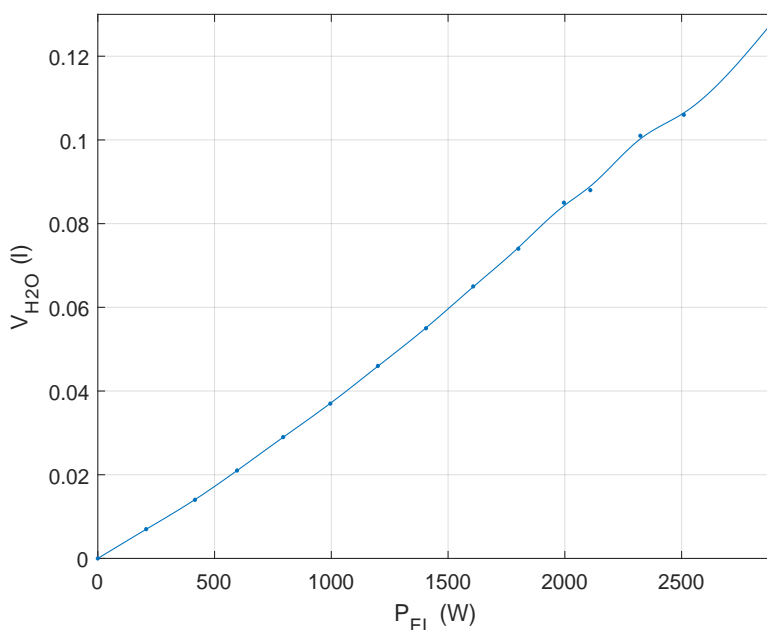
Obrázek 28: Závislost objemu vzduchu na výkonu PEMFC

Stejně jako u přiváděného vodíku musí i vzduch vháněný do modulu palivových článků splňovat určité specifikace. Musí být zbaven pevných částic a látek způsobující znečištění polymerní membrány. Maximální dovolená koncentrace oxidu uhelnatého a síry po filtrování je 25 ppm a 0,01 ppm.

Nedílnou součástí elektrochemické reakce mezi reakčními plyny je tvorba vody. Graf průběhu produkované vody v závislosti na výkonu PEMFC můžeme vidět na obrázku č. 29. Z grafu je zřejmé, že maximální hodnotě produkované vody odpovídá objem přibližně 0,131 při výkonu 2,7 kW. Laboratoř TCO ve Vítkovicích není vybavena průtokovým čidlem pro měření produkované vody a ani tomu není potřeba, neboť hodnoty vynesené v grafu jsou vypočteny. Vzorec pro výpočet produkované vody je udáván výrobcem.

$$Q_{vody} = 0,336 \cdot 10^{-3} \cdot n \cdot I \quad (l \cdot h^{-1}; -, A) \quad (24)$$

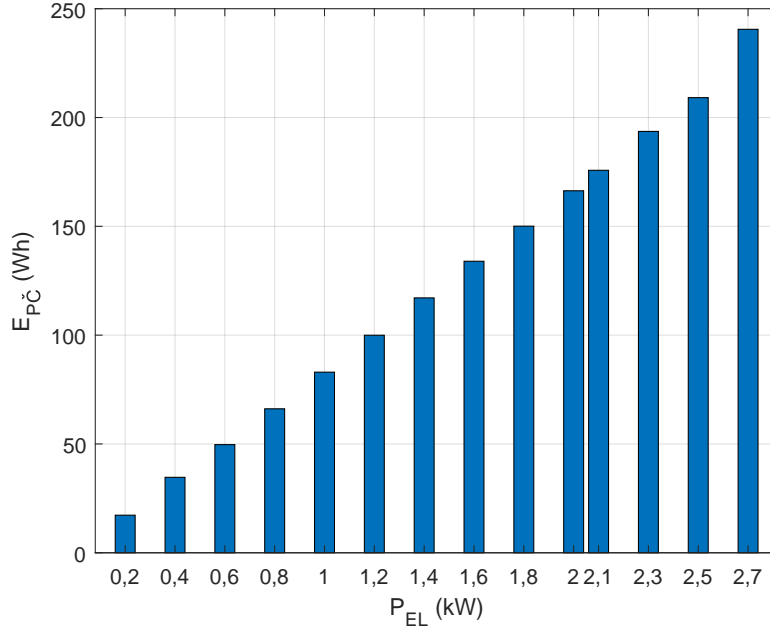
kde  $n$  symbolizuje počet palivových článků ve svazku a  $I$  označuje proud při daném zatížení. Například PEMFC s 64 palivových článků bude při proudu 59 A produkovat 1,271/h.



Obrázek 29: Produkce vody v závislosti na výkonu PEMFC

Energie modulu palivových článků vychází z energie obsažené v palivu (vodíku). Protože palivový článek nepřeměňuje energii se 100 % účinností je energie vodíku rozdělena na elektrickou energii a teplo. Zpravidla je větší polovina energie vodíku přeměněna na teplo. Množství elektrické energie, vyrobené modulem PEMFC během 5 minut jeho provozu při daném zatížení, je uvedeno na obrázku č. 30. Energie palivového článku při maximálním dosaženém zatížení dosahuje 240 Wh. Množství vyrobené energie je vypočtený parametr, do kterého vstupuje napětí, proud palivového článku a čas.

$$E_{el} = U_{p\check{c}} \cdot I_{p\check{c}} \cdot t \quad (\text{Wh}; \text{V}, \text{A}, \text{h}) \quad (25)$$



Obrázek 30: Závislost Energie palivového článku na jeho výkonu

Dalším elektrickým parametrem je účinnost měřeného modulu palivových článků. Tento parametr určuje s jako účinností se energie vázaná v palivu přeměňuje na elektrickou energii. Účinnost palivového článku je samozřejmě vypočtený parametr, který udává poměr vyrobené energie vůči energii dodané z paliva. Definice účinnosti může být shrnuta do následujícího vzorce.

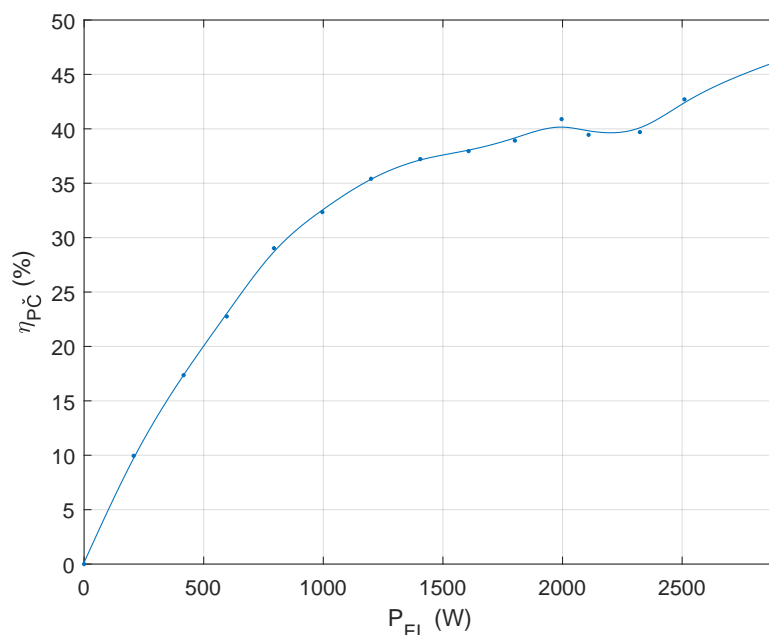
$$\eta_{P\check{C}} = \frac{E_{el}}{E_{H_2}} \cdot 100 \quad (\%; \text{Wh}, \text{Wh}) \quad (26)$$

V tomto případě je elektrická energie  $E_{el}$  určena výkonem palivového článku krát čas (Wh) a  $E_{H_2}$  energie vodíku vypočtená z rovnice:

$$E_{H_2} = \frac{V_{H_2}}{V_{molH_2}} \cdot Q_t \cdot U_{rov} \cdot t \quad (\text{Wh}; \text{Nl}, \text{Nl}, \text{Ah}, \text{V}, \text{h}) \quad (27)$$

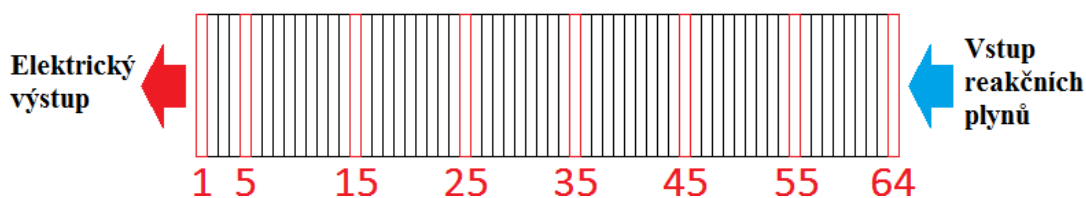
Přičemž  $V_{H_2}$  je množství spotřebovaného vodíku,  $V_{molH_2}$  symbolizuje objem 1 molu vodíku a odpovídá 22,4 Wh,  $Q_t$  se rovná 53,6 Ah a vyjadřuje velikost elektrického náboje potřebného pro výrobu 1 molu vodíku.  $U_{rov}$  je rovnovážné napětí chemické reakce probíhající v palivovém článku rovno 1,23 V. Čas  $t$  odpovídá 5 minutám, což je interval při kterém měření probíhalo.

Ze závislosti účinnosti na výkonu měřeného modulu vyobrazené v grafu č. 31 můžeme vidět, že účinnost palivového článku se zatížením roste. Účinnost se zvyšuje až do hodnoty maximálního měřeného výkonu 2,7 kW, kdy dosahovala 46 %.



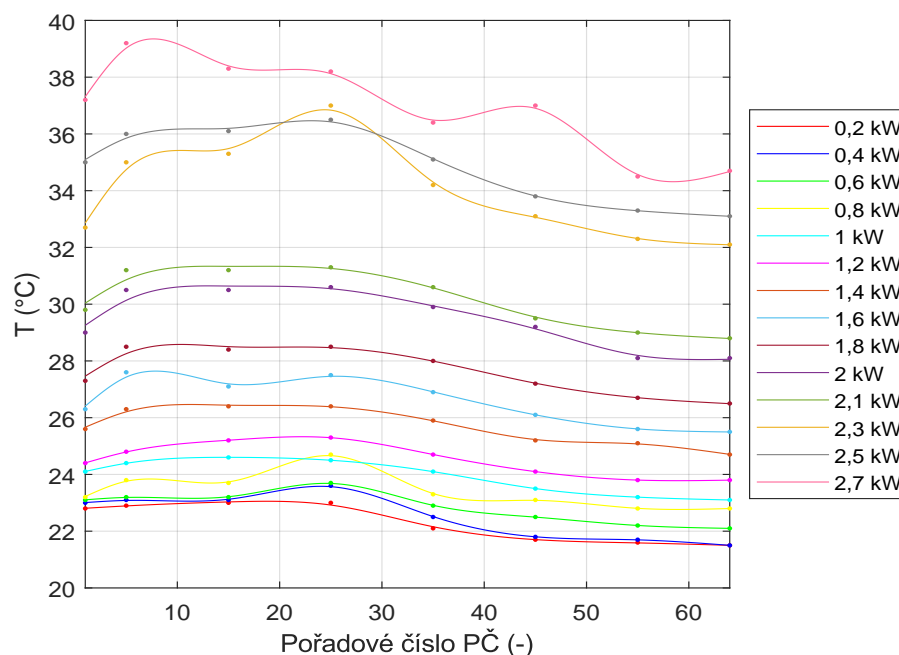
Obrázek 31: Závislost účinnosti PEMFC na výkonu

Měření teploty probíhalo bezkontaktním infračerveným teploměrem podle obrázku č. 33. Toto schéma zobrazuje modul PEMFC s jednotlivými palivovými články, na kterých byla teplota odečtena. Teplota je měřena na každém desátém PČ od strany elektrického výstupu až po stranu vstupů reakčních plynů.



Obrázek 32: Pořadí palivových článků pro odečet teploty

Na obrázku č. 33 můžeme vidět průběh teploty v celé délce modulu palivových článků při zvyšování výkonu. Z grafu je patrný růst teploty při zvyšování výkonu až na 2,7 kW. Při tomto výkonu dosahovala průměrná teplota palivového článku přibližně 37 °C. První modul palivových článků nebylo možno zatížit vyšším výkonem než 2,7 kW, z toho důvodu je maximální teplota pouze 39,2 °C. Podle katalogu výrobce je nominální teplota PEMFC 65 °C při výkonu 8 kW. Z průběhů teplot je patrné, že levá strana (elektrický výstup) dosahuje vyšších teplot. To může být zapříčiněno lepším odvodem tepla z pravé strany nebo nerovnoměrnost elektrochemické reakce v délce palivového článku.



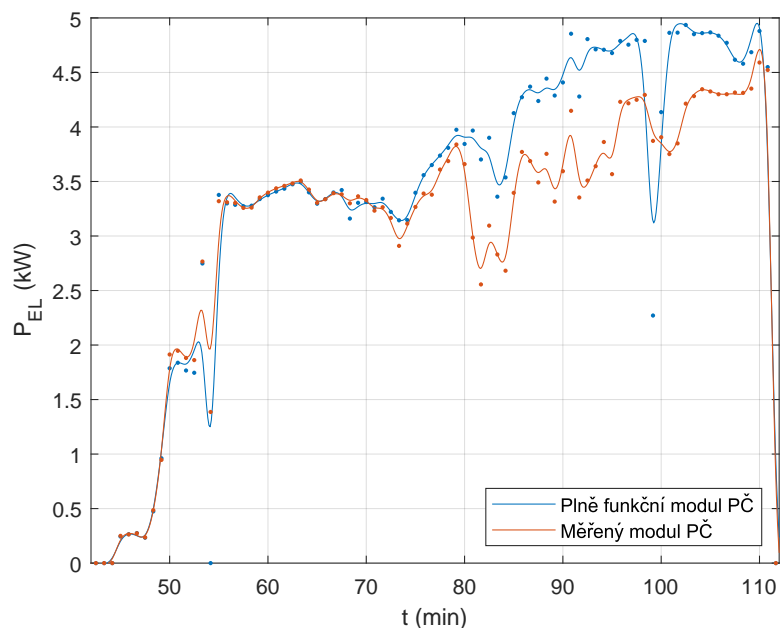
Obrázek 33: Průběh teploty na jednotlivých PČ při změně výkonu

### 6.3 Porovnání měřeného modulu PEMFC s plně funkčním

Součástí této práce je ověření funkce měřeného (prvního) modulu palivových článků, neboť vykazuje snížený výkon. Měření probíhalo na všech pěti modulech PČ s časovým intervalem 50 s po dobu 2 hodin a zatížení modulů palivových článků se zvyšovalo až na hodnotu 5 kW. Měřenými veličinami byl elektrický výkon, napětí, proud, spotřeba reakčních plynů, teplota a tlak vzduchu vstupujícího do palivového článku. Pro ověření správnosti funkce prvního modulu byly srovnány průběhy odlišujících se elektrických i neelektrických parametrů s druhým modulem, který snížený výkon nevykazuje. Snížený výkon však není jediný parametr, ve kterém se oba moduly PEMFC lišily. Dále se jedná o napětí, spotřebu vodíku a účinnost. Naopak jsou zde parametry, ve kterých byl měřený modul a plně funkční modul PEMFC shodný. Jsou to hodnoty spotřebovaného vzduchu a elektrického proudu. Tyto dvě veličiny se však ani lišit nemohou, neboť všechny moduly PEMFC mají jednotný přívod vzduchu a jsou zapojeny sériově. To stejné platí pro produkci odpadní vody, která je vypočítávaná z počtů palivových článků a proudu PEMFC modulu. Jestliže je proud pro měřený i plně funkční modul stejný nemůže se produkce vody obou modulů lišit.

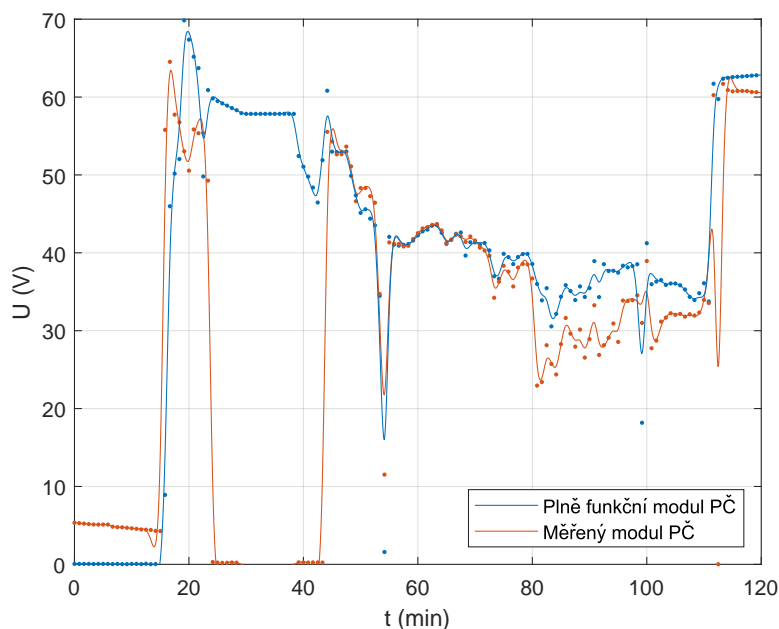
Odlišnosti v průběhu výkonu jsou patrné z grafu výkonů na obrázku č. 34. Zde můžeme vidět, že výkony měřeného a plně funkčního modulu palivových článků jsou téměř totožné až do výkonu 3,5 kW. Od této hodnoty je již patrný rozdíl výkonů dosahující v místě největšího rozdílu 1,3 kW. Při tomto měření dosáhl první modul PEMFC 4,6 kW, zatímco maximální hodnota výkonu na plně funkčním modulem PEMFC byla 4,9 kW.





Obrázek 34: Srovnání výkonu měřeného a plně funkčního modulu PČ

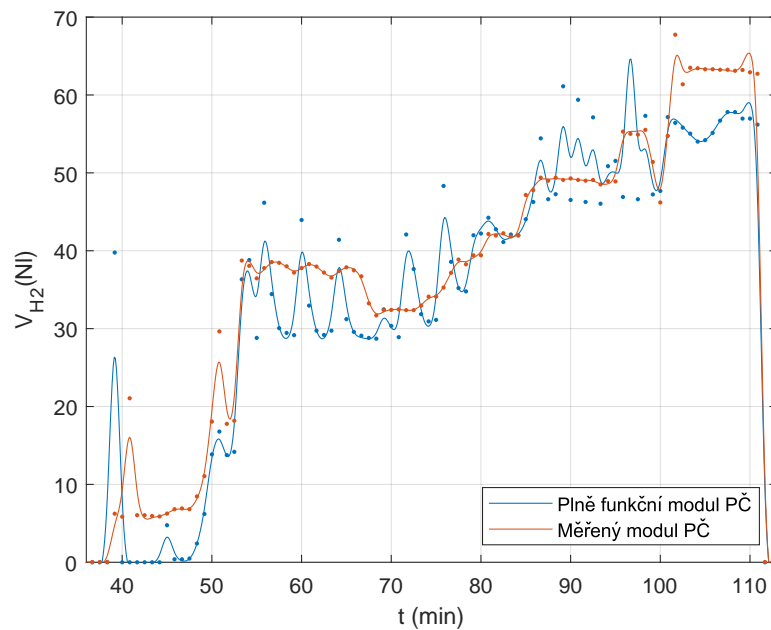
Protože se elektrický výkon měřeného a plně funkčního modulu odlišuje a jejich proud je stejný, musí se zákonitě měnit napětí. Průběh napětí můžeme vidět v grafu na obrázku č. 35. Až na jeden výpadek měřeného modulu popř. chyby měření v čase 24 - 43 minut výsledky odpovídají změně výkonu. Výpadek v tomto případě není v měření podstatný, neboť nastal v čase kdy moduly palivových článků nebyly zatíženy a tudíž jejich výkon byl nulový.



Obrázek 35: Srovnání napětí měřeného a plně funkčního modulu PČ

Stejně jako v průběhu výkonu na obou palivových článcích se i napětí měřeného modulu palivových článků začíná snižovat. Výrazná změna rozdílů napětí na obou PEMFC nastává až v čase 65 minut od začátku měření, kdy elektrický výkon odpovídal 3,3 kW. Patrný rozdíl napětí za časem 65 minut dosahuje průměrného rozdílu 4,3 V, přičemž maximální rozdíl nabývá 10,5 V.

Další rozdíl mezi měřeným a plně funkčním palivovým článkem je ve spotřebě vodíku, vynešen v grafu na obrázku č. 36. Vzhledem k tomu, že interval vzorkování byl 50 vteřin je pravděpodobné, že měření spotřeby vodíku zkreslil profuk palivových článků. Z naměřených dat je však patrné, že na rozdíl od plně funkčního modulu PEMFC není spotřeba vodíku měřeného modulu nulová při chodu naprázdno (pomineme-li špičkové hodnoty způsobené profukem).



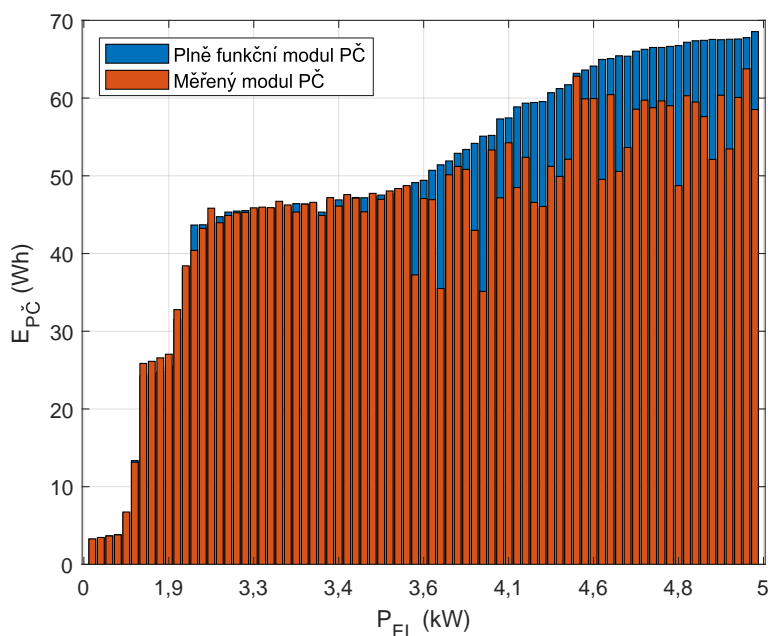
Obrázek 36: Srovnání spotřebovaného vodíku měřeného a plně funkčního modulu PČ

Z tohoto grafu můžeme vidět, že spotřeba vodíku kopíruje výkon modulů palivových článků. Z průběhů spotřeby vodíku je zřejmé, že u měřeného modulu byla nastavená vyšší četnost popř. delší doba profuků než u plně funkčního. Proto má průběh spotřeby vodíku plně funkčního modulu viditelné špičky, zatímco u měřeného modulu se špičky způsobené profukem mohly schovat do mezery mezi dvěma vzorky. I přesto je zřejmé, že spotřeba vodíku měřeného modulu palivových článků je větší než spotřeba plně funkčního modulu, obzvláště pak v nezatíženém stavu. Tato skutečnost může být prvotní indikací poškození některých z polymerních membrán oddělující bipolární desky. Díky porušení jednotnosti membrány může vodík při tlaku 0,3 bar prostupovat modulem palivových článků snadněji. K prostupu vodíku přes polymerní membránu dochází i u plně funkčního modulu, ne však v takové míře. Množství nevyužitého vodíku vypuštěného do vzduchu je dané následujícím vzorcem:

$$V_{H_2} \leq 0,593 \cdot 10^{-3} \cdot n \cdot t \cdot 60 \quad (l; Nl, h) \quad (28)$$

Čistota použitého vodíku musí dosahovat dostatečné kvality. Pro modul palivových článků Nedstack FCS 8-XXI je doporučen vodík s jakostí 2,5 nebo lepší (tento stupeň odpovídá průmyslově používanému vodíku s čistotou  $> 99,5$  vol%). Oxid uhelnatý a síra jsou předními znečišťujícími látkami polymerní membrány. Proto je uváděno nejnižší dovolené množství obsažené ve vodíku, které činí pro CO 0,2 ppm a pro síru nebo sloučeniny síry  $4 \cdot 10^{-3}$  ppm.

Graf na obrázku č. 37 popisuje množství vyrobené elektrické energie při daném zatížení, přičemž jednotlivé sloupce odpovídají elektrické energii vyrobené za 50 vteřin. Protože se výkony plně funkčního a měřeného modulu odlišovaly, musí se odlišovat i jejich energie. Z tohoto grafu můžeme vidět, že do 80 minut, tedy výkonu 3,6 kW je množství vyrobené energie měřeného i plně funkčního modulu stejné. Rozdíl energií obou modulů je patrnější právě za hodnotou 3,6 kW, kde energie plně funkčního modulu převyšuje měřený modul průměrně o 8,6 Wh. Jestliže se spotřeba vodíku měřeného modulu palivových článků zvýšila a jeho výkon se snížil, musí se zákonitě snížit i jeho účinnost, neboť se jedná o vypočtený parametr ze vzorce (26).

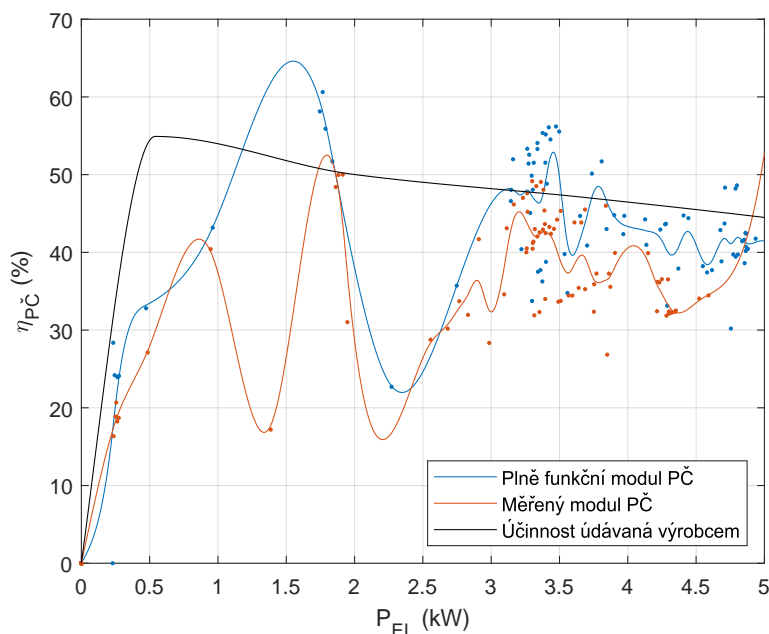


Obrázek 37: Srovnání energie měřeného a plně funkčního modulu PČ

Z grafu na obrázku č. 38 je vidět růst účinnosti po připojení zátěže v čase 45 minut. Protože je účinnost počítána ze spotřeby vodíku i zde jsou oba průběhy zkresleny špičkami způsobené profukem.

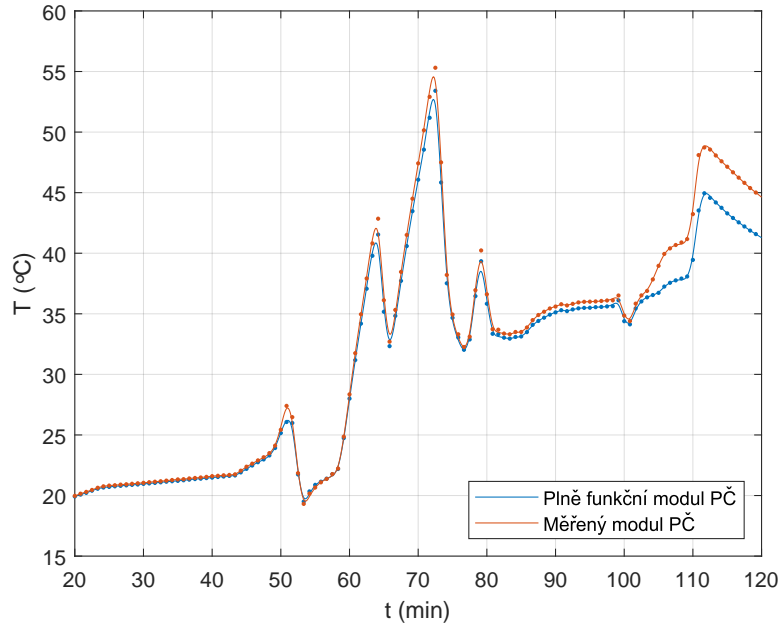
Můžeme vidět, že plně funkční modul dosahuje oproti měřenému vyšší účinnosti. Po vypočtení průměrných hodnot účinností je tato skutečnost potvrzena. Plně funkční modul dosahuje účinnost 43 %, zatímco měřený pouze 37,3 %. V průběhu měření se zátěž postupně zvyšovala až na 4,9 kW. Typický průběh účinnosti má prudký nárůst, který následuje pozvolný pokles. To z tohoto grafu není příliš patrné. Je to však proto, že jsou hodnoty měřeny v příliš krátkém intervalu (3 minuty) a výkon není zvyšován rovnoměrně. Pro lepší představu průběhu účinnosti

s rostoucím výkonem je zde vykreslen i průběh účinnosti udávaný výrobcem. Jedná se však o vypočtený parametr z proudu a spotřeby vodíku udávané výrobcem. I přesto však můžeme vidět klesající trend účinnosti PEMFC při zvyšování zátěže. Při maximální nastavené zátěži (4,88 kW) dosahovala účinnost plně funkčního modulu 40 %. U měřeného modulu byl maximální výkon 4,6 kW, což odpovídá účinnosti 34,5 %.



Obrázek 38: Srovnání účinnosti měřeného a plně funkčního modulu PČ

Další neelektrický parametr, ve kterém se měřený a plně funkční modul palivových článků odlišoval je teplota. Z průběhů vyobrazených v obrázku č. 39 vyplývá, že teplota obou modulů je stejná až do 80 minuty měření. Při dalším zvyšování výkonu se teplota měřeného modulu začíná oproti plně funkčnímu modulu zvyšovat. Zde je rozdíl teplot přibližně 4 °C. I zde samozřejmě dochází ke zvyšování teploty s rostoucím zatížením. Dále jsou ve středu grafu s průběhem teplot patrné 3 špičkové hodnoty, které reprezentují prudkou změnu výkonu obou modulů PEMFC. První špička dosahující teploty 42 °C je způsobená změnou výkonu z 1,7 kW na 3,4 kW. Vzápětí nastal pokles výkonu o 200 W, který vyvolal snížení teploty na 32 °C. Výkon se vrátil zpět na 3,4 kW a teplota začala opět růst až na 55 °C. Totéž se opakuje u třetí špičkové hodnoty vyvolané skokovou změnou výkonu. Od této hodnoty se výkon zvyšoval plynule. V tomto případě byly moduly PEMFC zapnuty po dobu 74 minut a to ještě při sníženém výkonu. Podle výrobce operuje model Nedstack FCS 8-XXI optimálně při teplotě 65 °C. Tato provozní teplota musí být udržena chladicím systémem. Rozdíl mezi teplotou vstupující a vystupující vody by neměl překročit 5 °C. Jedním ze způsobů jak udržovat modul ve správné provozní teplotě, je udržovat vstupní vodu na teplotě 60 °C a regulovat průtok chladicí vody podle teploty výstupu.



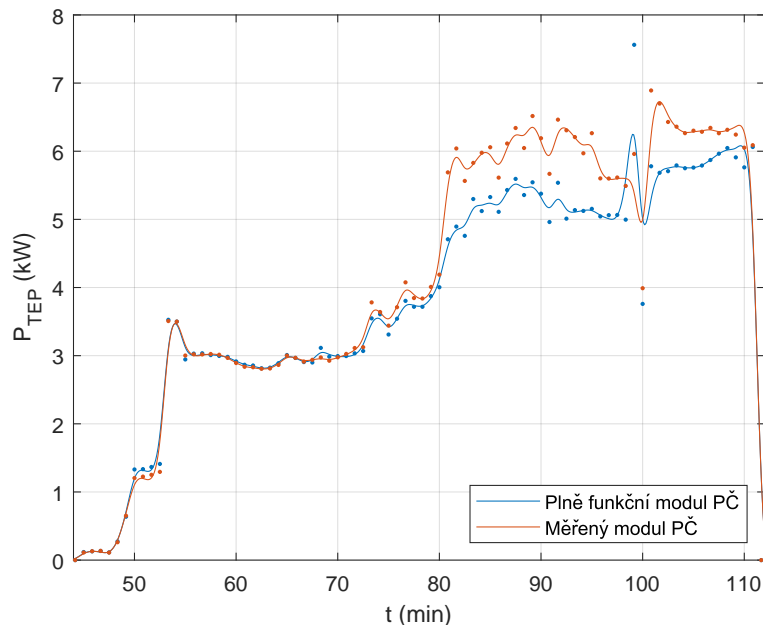
Obrázek 39: Srovnání teploty měřeného a plně funkčního modulu PČ

S teplotou modulů PEMFC úzce souvisí jejich tepelný výkon vyobrazen v grafu č. 40. Množství tepelného výkonu produkované modulem palivových článků závisí na proudu napětí a počtu palivových článků. Tepelný výkon lze vypočítat z následující rovnice.

$$P_{TEP} = I \cdot \left(1,23 - \frac{U}{n}\right) \cdot n \quad (\text{W}; A, V, -) \quad (29)$$

Například pro Nedstack FCS 8-XXI s 64 články, proudem 230 A a napětím 34,8 V vzniká při maximálním zatížení 10,1 kW tepelného výkonu. Tato hodnota stanovuje minimální množství tepelného výkonu, který musí být odveden chlazením. Výrobce stanovila provozní teplota 65 °C, při které operuje modul palivových článků nejlépe. Chladicím systémem by se tato teplota měla udržovat tak, aby nepřekročila 70 °C. Z důvodu lepší kontroly a rezervy by se kapacita chladicího systému měla předimenzovat o 50 %.

Průběhy v tomto grafu tedy představují množství tepelného výkonu předaného do okolí měřeným i plně funkčním palivovým článkem. Graf tepelného výkonu vysvětluje odlišnost teploty měřeného a plně funkčního palivového článku, neboť i zde došlo k rozdílu ve stejném časovém intervalu. Průměrný rozdíl obou průběhů ve zmiňovaném intervalu činí 740 W. Z grafu na obrázku č. 40 je dále patrný růst tepelného výkonu se zvyšováním zátěže až na necelých 7 kWt. Při srovnání s grafem elektrických výkonů měřeného a plně funkčního modulu PČ je patrné, že elektrický výkon nabývá větších hodnot pouze při nízkém zatížení, zatímco při vyšších zatíženích převládá tepelný výkon. To znamená, že čím větší zátěž na modul palivových článků připojíme, tím více energie bude namísto elektrické energie přeměněno na teplo.



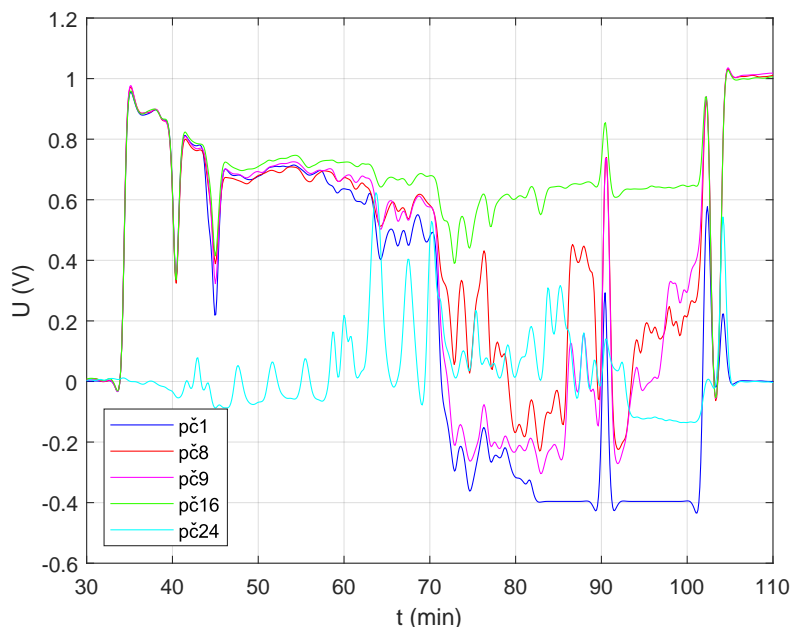
Obrázek 40: Srovnání tepelného výkonu měřeného a plně funkčního modulu PČ

Nejen v tomto grafu, ale i v ostatních lze při 80 minutě pozorovat náhlou změnu elektrických i neelektrických veličin měřeného modulu palivových článků. Korelaci mezi jednotlivými parametry můžeme vidět v grafu výkonu, napětí, účinnosti, teploty a tepelného výkonu. Tomuto okamžiku odpovídá elektrický výkon modulu palivových článků 3,6 kW, což je pravděpodobně hranice výkonu měřeného modulu. Při dalším zvyšování výkonu začne měřený modul vykazovat zhoršené elektrické parametry oproti plně funkčnímu modulu palivových článků.

Při měření napětí na jednotlivých palivových článcích měřeného modulu bylo na některých z nich zjištěno nulové napětí, indikující poruchu daného článku. Za tímto účelem byl využit zabudovaný CVM (Cell Voltage Monitoring) určený ke kontrole správné funkce palivových článků. Kromě indikace stavů palivových článků slouží CVM také k předcházení poškození celého modulu. Klesne-li průměrné napětí na palivovém článku pod 0,3 V musí být zátěž okamžitě odpojena tak, aby se zabránilo poškození. Pro toto odpojení se doporučuje použít silové stejnosměrné relé umístěné mezi modul palivových článků a zátěž.

Na obrázku č. 41 můžeme vidět porovnání napětí správně fungujícího palivového článku (pč 16) s palivovými články, které nevyhovují předepsanému napětí. Podle výrobce je typická hodnota napětí pro funkční palivový článek Nedstack FCS 8-XXI mezi 0,8 až 0,5 V závislé na velikosti zatížení. V měřeném modulu byly zjištěny čtyři palivové články, které neodpovídají těmto specifikacím (1, 8, 9, 24). Jejich napětí je téměř nulové místy i záporné. Snížené hodnoty na zmínovaných stupních palivového článku jsou z největší pravděpodobností způsobeny poškozením polymerní membrány. V grafu porovnání napětí palivových článků je zobrazen i správně fungující palivový článek (16). Na tomto článku je zřetelný pokles napětí při rostoucím výkonu. Při maximálním výkonu měřeného modulu (3,5 kW) napětí zdravého palivového článku dosahovalo

hodnoty přibližně 0,6 V. V 60 minutě od začátku měření můžeme pozorovat začínající pokles napětí vadných článků. Tomuto času odpovídal výkon měřeného modulu 3,4 kWe, výraznou změnu parametrů v grafech porovnání však můžeme pozorovat až v čase 80 minut (3,6 kWe).

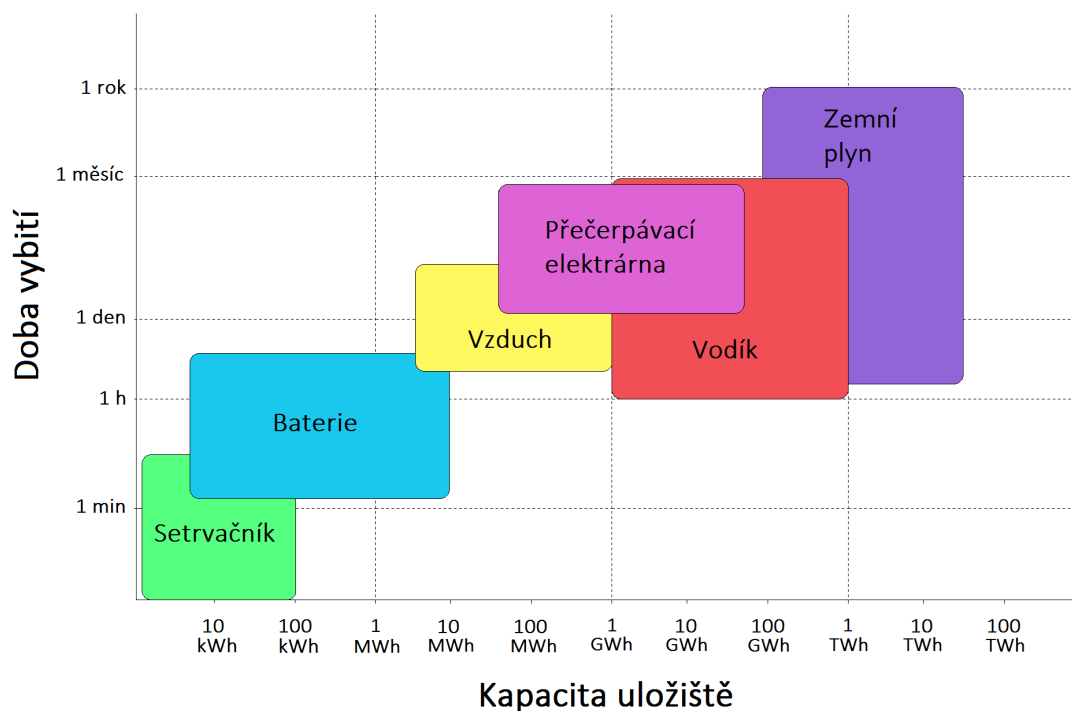


Obrázek 41: Porovnání napětí poškozených a funkčního palivového článku

Dalšími příčinami nesprávné funkce může být provozování modulu palivových článků mimo předepsané teploty, což může být způsobené špatným nastavením chladicího systému. Možnou příčinou může být také překročení maximální vodivosti chladicí kapaliny a tudíž špatná funkce demineralizátoru vody. Z toho důvodu je nutná pravidelná kontrola vodivosti vody. Výkon palivového článku se odvíjí od množství reakčních plynů. Proto je možné, že snížení výkonu je způsobeno sníženou stechiometrický vzduchu. V takovém případě je potřeba zvýšit průtok vzduchu. Posledními možnostmi způsobující snížený výkon je nízká vlhkost vzduchu a špatný elektrický kontakt s terminály výstupu. Protože však všechny tyto možnosti byly zkontrolovány, bylo usouzeno, že se jedná o poškození palivových článků. U ostatních palivových článků v měřeném modulu byla velikost napětí v předepsaných mezích. Z toho vyplývá, že za zhoršenou funkci měřeného modulu palivových článků mohou právě tyto 4 články. Nulové napětí na těchto článcích může způsobit více faktorů. V nejhorším možném případě je snížení výkonu způsobeno trhlinou v polymerní membráně, netěsností palivových článků nebo zanesení membrány nečistotami. K přesnému určení závady by bylo potřeba modul měřeného palivového článku rozebrat a důkladněji prozkoumat příčinu. Po lehkém vizuálním průzkumu byly na povrchu uskupení palivových článků vidět zbytky bílé barvy, které se na měřený modul mohly přenést při nárazu. V případě, že tento náraz je příčinou zhoršené funkce měřeného modulu je pravděpodobné, že k poruše došlo už při výrobě. To bylo usouzeno z toho důvodu, že uskupení palivových článků je chráněno plechovým krytem a k poškození tudíž mohlo dojít pouze při jeho odebrání.

## 7 Vodíkové technologie jako alternativa akumulace elektřiny

Jak již bylo zmiňováno v kapitole č. 1, je snaha elektrickou energii akumulovat z důvodu nepravidelného odběru a stochastické výroby energie z alternativních zdrojů. Možnost skladování energie snižuje cenu pro distributora i zákazníka a zároveň snižuje potřebu rozšiřování velkých elektráren na špičkový odběr. Ideální způsob skladování energie musí zajistit nejen nízký čas odezvy a dostatečnou kapacitu, ale také technicko-ekonomickou proveditelnost a velký počet nabíjecích/vybíjecích cyklů. Z toho důvodu se bude tato kapitola zabývat porovnáním různých způsobů úložišť energie.



Obrázek 42: Srovnání kapacity druhů úložiště vůči době vybití

### 7.1 Baterie

V případě baterií se elektrická energie získává z elektrochemické reakce probíhající uvnitř. Podobně jako u palivových článků se baterie skládá z katody a anody oddělené elektrolytem, který umožňuje přenos kladných iontů. Elektrony jsou pak využity v externě připojeném elektrickém obvodu. V případě primárních baterií probíhá elektrochemická reakce tak dlouho dokud nedojde k vyčerpání chemického potenciálu. Sekundární baterie neboli akumulátory je třeba před použitím nabít. Elektrický proud procházející palivovým článkem způsobí vratné změny v chemických sloučeninách, což umožňuje zvýšení počtu cyklů. Články baterie se skládají do většího uskupení propojených sériově nebo paralelně tak, aby dosáhly požadovaného napětí. Na trhu existuje široké spektrum typů akumulátorů, můžou to být např. lithiové, vanadové redukčně-oxidační,



sodíkové ( $\text{NaNiCl}$ ), niklo-kadmiové ( $\text{NiCd}$ ), klasické olovené a mnoho dalších. Lithium disponuje vysokou reaktivností, díky které se lithiové akumulátory stávají atraktivní volbou pro uskladnění elektrické energie. Další vývoj baterií na bázi lithia směřuje k článkům  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{Li-air}$  aj. Využití lithiových baterií spočívá především v nepřerušitelných zdrojích napájení (UPS). [27] Vanadový oxidačně-redukční akumulátor se svým principem podobá palivovému článku. Ze zásobníku je do článku přiváděno palivo a oxidant, které spolu reagují v elektrochemické reakci. Jeho výhodnou je vysoká kapacita úložiště (je dána velikostí zásobníku) a malá míra samovybíjení. Navíc je proces nabíjení a vybíjení snadno vratný podobně jako u klasických akumulátorů. [27] Jak už plyne z názvu akumulátoru  $\text{NaNiCl}$  jedná se o složení sodíku niklu a chloridu. Tyto akumulátory pracují při vysokých teplotách a dosahují až 4500 cyklů, ke všemu mají větší hustotu energie než nikl-kadmiový akumulátor. [27] Dalším zástupcem je klasický olovený akumulátor. Jsou to právě jeho elektrody, které jsou vyrobeny z olova. Jako elektrolyt oddělující obě elektrody je použita kyselina sírová. Tento akumulátor našel své uplatnění v automobilovém průmyslu především kvůli nízké ceně a schopnosti dodávat velké rázové proudy.

## 7.2 Vodní přečerpávací elektrárna (PHS)

Přečerpávací vodní elektrárna (Pumped hydro storage) je metoda skladování elektrické energie, při které je za nízkého tarifu voda čerpána do horní nádrže za pomoci čerpadel nebo reverzní turbíny. Ve dne se pak potenciální energie vody využívá k roztočení turbíny připojené na generátor. Tento způsob uskladnění energie slouží k vyrovnání špičkových odběrů, kdy dochází k přepnutí režimu čerpání na režim výroby. K takovéto změně funkce může dojít 1 až 40 krát za den podle typu přečerpávací elektrárny. [17] Hlavní předností přečerpávacích elektráren je rychlost náběhu, která činí při přepnutí funkce z čerpání na generování 3 až 6 minut a 1 minutu z klidového stavu. Množství energie uložené v této elektrárně je proporcionálně závislé na výšce a objemu vody v horní nádrži. Z toho plyne zřejmá nevýhoda tohoto systému, kterou je zabránění rozsáhlé plochy s vyvýšeninou. Vzhledem k nízké hustotě energie přečerpávacího systému je třeba zajistit velký objem nádrže a velký spád vody na turbínu. Uskladnění elektrické energie ve formě potenciální energie vody je dobře vyvinutá technologie se stovkami reálných aplikací. Vodní přečerpávací elektrárny disponují odhadovanou životností 30 - 50 let a účinností až 85 %. [17]

## 7.3 Setrvačnick (FES)

Energie uskladněná v rotující hmotě (Flywheel energy storage) je jeden z nejstarších způsobů uchování energie. V tomto případě je elektrická energie uchována v kinetické energii setrvačnicku, ze kterého je při potřebě odebrána. Setrvačnick při rotaci ztrácí svou kinetickou energii kvůli tření v ložiscích a odporu vzduchu. Z toho důvodu jsou reálné aplikace vybaveny vakuovou pumpou a magnetickými ložisky. Energie je setrvačnicku dodávána pracuje-li zařízení jako motor, při odebrání energie ze setrvačnicku se chod zařízení obrátí a funguje jako generátor. [17] Energie uložená v rotujícím disku je úměrná jeho hmotnosti a kvadrátu rychlosti rotace. Podle

této rovnice můžeme setrvačníky rozdělit na dva typy. Jedním jsou těžké ocelové disky otáčející se malou rychlostí (6000 rpm) a druhý typ je rychle rotující ( $10^4$  -  $10^5$ ) kompozitní disk. Z kvadratické závislosti energie na rychlosti je patrné, že rychle rotující setrvačníky mohou ukládat více energie. Na rozdíl od pomalu rotujících setrvačníků však musí odolat daleko větším odstředivým silám a jejich cena je tudíž až pětinasobná. [17] Z obrázku č. 42 je patrné, že setrvačníky slouží ke krátkodobému uchování energie (řádově desítky sekund) a oproti ostatním úložištím je jejich kapacita nízká. K dalším nevýhodám setrvačníků patří nízká hustota energie a vysoké ztráty v režimu uchovávání energie. Na druhou stranu setrvačníky disponují vysokým počtem nabíjecích a vybíjecích cyklů, nejsou teplotně závislé a je lehké kontrolovat jejich stav energie. Využití setrvačníků spočívá v krátkodobém uchování přebytečné energie např. v linkových kondicionérech. [17]

## 7.4 Stlačený vzduch (CAES)

Uložení energie ve stlačeném vzduchu (Compressed air energy storage) funguje na obdobném principu jako přečerpávací vodní elektrárna. Způsob uložení spočívá v kompresi vzduchu do skladovacích nádrží za použití levnějšího tarifu elektrické energie a následnému vypouštění vzduchu při jejím nedostatku. Při tlakování nádrží fungují generátory elektrárny v motorickém režimu. Stlačený vzduch je při vybíjení hnán na spalovací turbínu, kde se ke všemu využívá zemního plynu stejně jako u běžných paroplynových elektrárnách využívající spalovací turbínu. Turbína je mechanicky spojena s generátorem, který vyrábí elektrickou energii. Existuje více různých možností pro uchování stlačeného vzduchu, mezi které patří přírodně se vyskytující zvodně, jeskyně vytvořené dolováním solného roztoku, skalní jeskyně a samozřejmě klasické plynové nádrže. [17] Novou technologií je využití podvodních balonů k vyzvedávání potopených vraků na hladinu. Balóny se nafouknou vzduchem a jakmile je potřeba energie ze systému odebrat, okolní tlak vody zajistí vyfouknutí balonů. Uložení elektrické energie ve stlačeném vzduchu nepatří mezi nejrozšířenější systémy, avšak patří mezi úložiště s velkou životností (přibližně 40 let). Spolu s přečerpávací elektrárnou tvoří CAES jedinou možnost skladování elektřiny ve velkém množství. [17]

## 7.5 Termální energie (TES)

Skladování energie v akumulovaném teple (Thermal energy storage) funguje na principu dodávání energie do systému (nabíjení), skladování energie a následnému uvolnění (vybíjení). Uložená energie závisí na hustotě, skladovací teplotě, objemu a rozdílu teploty ve skladovaném materiálu. Používané systémy můžeme rozdělit na nízkoteplotní skladování (LTTES) a vysokoteplotní skladování (HTTES). LTTES probíhá při teplotách do 200 °C a jejich využití spočívá převážně ve vytápění a chlazení budov. [18] HTTES nachází využití v aplikacích s velkým množstvím odpadního tepla a technologiích alternativních zdrojů. Dále lze tento způsob uskladnění energie dělit podle doby skladování na krátkodobé a dlouhodobé. Navíc existuje i více druhů materi-

álu držící teplo, mohou to být účelné tepelné skladiště (voda olej, cihly, beton, písek), latentní tepelné skladiště (dochází ke změně skupenství) a termochemické skladiště (teplem vyvolaná endotermní reakce). V posledních letech se TES systémy osvědčili v přesunu zátěže ze špičkových odběrů ve dne na mimošpičkové.

Pro lepší srovnání jednotlivých způsobů uložení elektrické energie jsou v tabulce č. 3 vypsané typické hodnoty hustoty energie, počtu cyklů, kapacity, investičních nákladů a účinnosti.

Tabulka 3: Porovnání možností uskladnění elektrické energie, data z [34], [13]

| Typ    | Hustota energie<br>(Wh/kg) | Počet cyklů<br>(-)     | Kapacita<br>(kWh)    | Investiční náklady<br>(Kč/kWh) | Účinnost<br>(%) |
|--------|----------------------------|------------------------|----------------------|--------------------------------|-----------------|
| PHS    | 0,5 - 1,4                  | -                      | $>1 \cdot 10^6$      | 115 - 2 300                    | 70-80           |
| FES    | 0,5 - 17                   | neurčito               | $\leq 5 \cdot 10^3$  | 23 000 - 115 000               | $\leq 90$       |
| CAES   | 17 - 110                   | -                      | $>1 \cdot 10^6$      | 46 - 2 300                     | $\leq 70$       |
| TES    | 8 - 85                     | $10 \cdot 10^3$        | $\leq 30 \cdot 10^3$ | 460 - 1 400                    | 70 - 90         |
| Li-Ion | 80 - 190                   | $1 - 20 \cdot 10^3$    | $\leq 0,4$           | 14 000 - 87 500                | 80 - 95         |
| NiCd   | 22 - 55                    | $2 - 3,5 \cdot 10^3$   | $\leq 1,6$           | 18 500 - 55 000                | 60 - 90         |
| Pb     | 33 - 42                    | $500 - 1,8 \cdot 10^3$ | $\leq 8$             | 4 600 - 9 500                  | 70-90           |
| Na-S   | 55 - 195                   | $2,5 - 4,5 \cdot 10^3$ | $\leq 0,4$           | 6 900 - 11 500                 | $\leq 80$       |
| ZnRB   | 34 - 54                    | $>2 \cdot 10^3$        | -                    | 3 450 - 23 000                 | 65 - 80         |
| VRB    | 10 - 20                    | $>12 \cdot 10^3$       | -                    | 3 450 - 23 000                 | 65 - 85         |
| H2     | 110 - $1,1 \cdot 10^3$     | $10^3 - 10^4$          | -                    | 5 000 - 166 000                | 40 - 50         |

Při srovnání akumulčního systému na bázi vodíkové technologie s ostatními technologiemi je z grafu na obrázku č. 3 patrné, že vodíkový akumulční systém patří k úložištím s větší kapacitou. Stejně jako přečerpávací elektrárna, zásoba stlačeného vzduchu a úložiště metanu je i kapacita vodíkového systému určena velikostmi nádrží. Na druhou stranu se jedná o nejdražší možnou variantu uskladnění elektrické energie a to především kvůli vysokým nákladům na dané technologie a výrobu vodíku. Z tabulky 3 je zřejmé, že využití systému akumulace energie za pomoci vodíkových technologií dosahuje oproti ostatním úložištím nejvyšší hustoty energie. Je tomu z toho důvodů, že vodík je nejlehčím prvkem, který se navíc při uskladnění stlačuje. K dosažení nejvyšší hustoty energie se vodík může i zkapalnit, to však představuje dodatečné náklady. Vysoká hustota energie spolu s nízkou vahou dělá vodík ideálním palivem pro dopravní prostředky. Vezmeme-li v potaz počet cyklů patří systém s vodíkovými technologiemi k úložištím s vyšší životností (např. Niklo-kadmiové, Vanadové redukčně-oxidační baterie), v žádném případě se však nevyrovnají přečerpávacím elektrárnám a úložištím stlačeného vzduchu. Při porovnání vodíkového akumulčního systému s přečerpávací elektrárnou je na první pohled zřejmý rozdíl. Přečerpávací elektrárna vyžaduje zabrání rozsáhlé plochy s určitými vlastnostmi. Na rozdíl od vodíkového akumulčního systému však dosahuje 70 - 80 % účinnosti a menších investičních nákladů na kWh. Uložení energie ve formě stlačeného vzduchu disponuje stejně jako přečerpávací elektrárna vysokých kapacit a nízkých investičních nákladů. Nízká cena je spojena s využitím jeskyní nebo balónů pro udržení tlaku. Technologie uložení energie CAES dosahuje obdobné

hustoty energie jako baterie. Dalším způsobem uložení je systém TES. Z tabulky č. 3 můžeme vidět, že TES vyniká vysokou účinností a počtem cyklů. Oproti vodíkovému systému disponuje nižší hustotou energie, avšak patří k nejlevnějším způsobům uskladnění. Poslední zmiňovanou možností úložiště energie je v kinetické energii setrvačníku. Tento způsob se vyznačuje vysokou účinností, hustotou výkonu, rychlým nabitím a vybitím (sekundy). Další předností je vysoký počet cyklů (stovky tisíc) a teplotní nezávislost na rozdíl od baterií.

Ke zmiňovaným technologiím patří také superkapacitory a technologie SMES (Super conditioning Magnetic Energy Storage), tedy uchování elektrické energie v magnetickém poli vyvolaného stejnosměrným proudem. Obě tyto technologie disponují vysokou hustotou výkonu a účinností uchovávání energie. Jejich uplatnění je však pouze v aplikacích s chvilkovým ( $\leq 1$  h) uchováním energie jako jsou UPS. [18]

V posledních letech začíná být vodík stále více chápán jako vhodný způsob uložení energie. Jednou z hlavních předností akumulčního systému je jednoduché rozšíření. To je názorné v laboratoři TCO - Vítkovice kde jeden 8 kWe palivový modul nabývá rozměrů 491 (d)  $\times$  194 (š)  $\times$  288 (v) mm. Obdobné rozměry platí i pro elektrolyzátor typu AEM (Alkaline Exchange Membrane) s příkonem 4,2 kWe. Malá rozloha vodíkového systému tak umožňuje umístění přímo vedle solárních nebo větrných polí. Například při použití baterií by bylo obtížné systém rozšířit na dlouhotrvající úložiště energie tak, aby se svými rozměry vyrovnal vodíkovému akumulčnímu systému. Další výhodou, kterou nad bateriemi uskladnění energie do vodíku převažuje je samotná chemická stabilita vodíku. U baterií dochází k tzv. samovybíjení přes vnitřní odpor baterie a proto není dlouhodobé uchovávání praktické. [31] Navíc budování vodíkových akumulčních systémů by mělo potenciál zásobovat dopravní průmysl velkým množstvím vodíku a umožnit tak snížení závislosti na fosilních palivech.

## 8 Závěr

Potřeba akumulace elektrické energie je důležitá nejen pro vyrovnaní špičkových odběrů, ale také pro začlenění alternativních zdrojů k ostatním způsobům výroby elektrické energie. Akumulace elektrické energie je nezbytná především u alternativních zdrojů, které jsou závislé na nepředvídatelných parametrech jako je slunečního záření a rychlost větru. Jednou z možností uskladnění je použití vodíkového akumulčního systému. Ten je založen na principu výroby vodíku z přebytečné elektrické energie za pomoci elektrolyzáru. Vyrobený vodík je uchováván v nádržích a při nedostatku elektrické energie je využit palivovým článkem pro zpětnou výrobu elektřiny. Nejslibnější technologií mezi palivovými články je tzv. PEM palivový článek, který má namísto elektrolytu polymerní membránu. Vodíková akumulční technologie je dobře vyvinutá, avšak náklady na její provedení jsou oproti ostatním úložištím vysoké. Hlavním důvodem nadměrné ceny palivových článků je platinový katalyzátor. Z toho důvodu směřuje moderní výzkum k vývinu nových materiálů za nižší cenu, které umožní rozšíření PEM palivového článku do komerčních aplikací. Nejen vysoká cena, ale i chybějící vodíková infrastruktura zpomaluje rozvoj této technologie. Příkladem může být automobilový průmysl, pro který je vodík ideálním palivem. Nedostatek čerpacích stanic však komplikuje používání vozidel s palivovými články.

Předmětem diplomové práce bylo měření na reálném vodíkovém akumulčním systému, umístěném v Technologickém centru Ostrava - Vítkovice. Zde se nachází 5 modulů palivových článků NEDSTACK FCS 8-XXL, přičemž každý z nich by měl dosahovat výkonu 8 kWe při odebíraném proudu 230 A. První z modulů však při zkušebních provozech vykazoval snížený výkon. Z toho důvodu je součástí této práce ověření parametrů prvního modulu palivových článků a srovnání s parametry plně funkčního modulu. Naměřená data potvrzují snížení maximálního výkonu z 8 kWe na pouhých 4,6 kWe. Přestože 4,6 kWe je limitní výkon měřeného palivového článku, ke zhoršení jeho parametrů dochází již při 3,3 kWe. Aby mohl být měřený modul provozován alespoň na poloviční výkon, musí být zvýšena četnost profuků, která obnáší nadměrnou spotřebu vodíku. Elektrickými parametry, kterými se měřený modul odlišoval od plně funkčního jsou napětí a tudíž i elektrický výkon, energie a účinnost. Rozdíl nastal i v neelektrických parametrech jako jsou spotřeba vodíku, teplota a tepelný výkon. Dále je z naměřených dat patrné, že se rozdíl v parametrech obou modulů začíná s rostoucím výkonem zvyšovat.

Bylo zjištěno, že příčinou sníženého výkonu měřeného modulu je poškození několika palivových článků. Na všech palivových článcích byly za pomoci CVM (Cell voltage monitoring) změřeny hodnoty napětí, které byly porovnány s hodnotami udávanými výrobcem. Napětí na článcích 1, 8, 9, 24 dosahuje nulových, místy i záporných hodnot indikující poruchu. U těchto článků mohlo dojít k netěsnostem, poškození nebo zanesení polymerní membrány. K přesnému určení závady je nutno poškozené články demontovat a blíže prozkoumat. Na první pohled lze na povrchu uskupení palivových článků měřeného modulu vidět zbytky bílé barvy, která se na modul mohla přenést mechanickým poškozením. K tomu však mohlo dojít pouze při odstranění plechového krytu, tudíž je možné, že k poškození došlo už při výrobě.

## Literatura

- [1] Maher AR Al-Baghdadi. Three-dimensional solid mechanics-cfd modeling of a pem fuel cell stack. *International Journal of Energy & Environment*, 9(1), 2018.
- [2] José Manuel Andújar and Francisca Segura. Fuel cells: History and updating. a walk along two centuries. *Renewable and sustainable energy reviews*, 13(9):2309–2322, 2009.
- [3] Alexandros Sotirios Anifantis, Andrea Colantoni, and Simone Pascuzzi. Thermal energy assessment of a small scale photovoltaic, hydrogen and geothermal stand-alone system for greenhouse heating. *Renewable energy*, 103:115–127, 2017.
- [4] Junjie Chen, Longfei Yan, Wenya Song, and Deguang Xu. Comparisons between methane and methanol steam reforming in thermally integrated microchannel reactors for hydrogen production: A computational fluid dynamics study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(31):14710–14728, 2018.
- [5] Greig Chisholm and Leroy Cronin. Hydrogen from water electrolysis. In *Storing Energy*, pages 315–343. Elsevier, 2016.
- [6] S Cordiner, V Mulone, A Giordani, M Savino, G Tomarchio, T Malkow, G Tsotridis, A Pirlenga, ML Karlsen, and J Jensen. Fuel cell based hybrid renewable energy systems for off-grid telecom stations: Data analysis from on field demonstration tests. *Applied energy*, 192:508–518, 2017.
- [7] Lucy Czarnowska, Jacob Klimstra, Mats Östman, Wojciech Stanek, and Costas G Theofylaktos. *Cogeneration: Technologies, Optimization and Implementation*, volume 87. IET, 2017.
- [8] Tatiane da Silva Veras, Thiago Simonato Mozer, Aldara da Silva César, et al. Hydrogen: Trends, production and characterization of the main process worldwide. *International journal of hydrogen energy*, 42(4):2018–2033, 2017.
- [9] Erkan Dursun and Osman Kilic. Comparative evaluation of different power management strategies of a stand-alone pv/wind/pemfc hybrid power system. *International Journal of Electrical Power & Energy Systems*, 34(1):81–89, 2012.
- [10] O Erdinc and M Uzunoglu. Recent trends in pem fuel cell-powered hybrid systems: Investigation of application areas, design architectures and energy management approaches. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(9):2874–2884, 2010.
- [11] Thomas F Fuller and John N Harb. *Electrochemical Engineering*. John Wiley & Sons, 2018.

- [12] I Gatto, F Urbani, G Giacoppo, O Barbera, and E Passalacqua. Influence of the bolt torque on pefc performance with different gasket materials. *international journal of hydrogen energy*, 36(20):13043–13050, 2011.
- [13] C Ghenai and I Janajreh. Comparison of energy storage options and detrmination of suitable technique for solar power systems. 3rd Southern African Solar Energy Conference, South Africa, 11-13 May, 2015., 2015.
- [14] Dolf Gielen and Giorgio Simbolotti. *Prospects for hydrogen and fuel cells*. 2005.
- [15] Ing. Luděk Janík. *Jak se vyrábí palivo budoucnosti. Vodík pro auta i elektroniku*, leden 2008. (Citováno dne: 21. 2. 2019), Dostupné z: [https://www.idnes.cz/technet/technika/jak-se-v-yrabi-palivo-budoucnosti-vodik-pro-auta-i-elektroniku.A080127\\_234744\\_tec\\_tecnika\\_v-se](https://www.idnes.cz/technet/technika/jak-se-v-yrabi-palivo-budoucnosti-vodik-pro-auta-i-elektroniku.A080127_234744_tec_tecnika_v-se).
- [16] Martin Khzouz and Evangelos I Gkanas. Experimental and numerical study of low temperature methane steam reforming for hydrogen production. *Catalysts*, 8(1):5, 2017.
- [17] Tarik Kousksou, Pascal Bruel, Abdelmajid Jamil, T El Rhafiki, and Youssef Zeraouli. Energy storage: Applications and challenges. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 120:59–80, 2014.
- [18] Anchal Lachuriya and RD Kulkarni. Stationary electrical energy storage technology for global energy sustainability: A review. In *2017 International Conference on Nascent Technologies in Engineering (ICNTE)*, pages 1–6. IEEE, 2017.
- [19] Christopher HT Lee and GKY Chan. Overview of electrochemical energy sources for electric vehicles. *Energy Systems for Electric and Hybrid Vehicles*, 2016.
- [20] WTW Media. *Nel ASA Awarded world’s largest hydrogen electrolyser fueling station*, říjen 2017. (Citováno dne: 14. 2. 2019), Dostupné z: <https://www.windpowerengineering.com/projects/environmental/nel-asa-awarded-worlds-largest-hydrogen-electrolyser-fueling-station/>.
- [21] S Mekhilef, R Saidur, and A Safari. Comparative study of different fuel cell technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(1):981–989, 2012.
- [22] Daniel Minařík. Implementace palivového článku do fotovoltaického systému. 2011.
- [23] Nazim Muradov. Low to near-zero co2 production of hydrogen from fossil fuels: Status and perspectives. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(20):14058–14088, 2017.
- [24] Ryan P O’Hayre. Fuel cells for electrochemical energy conversion. In *EPJ Web of Conferences*, volume 148, page 00013. EDP Sciences, 2017.

- [25] Zdeněk Porš. *Palivové články*. ČEZ, 2005.
- [26] CSc. prof. Ing. Karel Sokanský. *Palivové články v energetice*. Duben 2007.
- [27] Ing. Lukáš Radil. *SKLADOVÁNÍ ELEKTRICKÉ ENERGIE V ENERGETICE*, říjen 2017. (Citováno dne: 8. 3. 2019), Dostupné z: <https://aktualne.cvut.cz/zpravy-z-medii/20171004-skladovani-elektricke-energie-v-energetice>.
- [28] AH Abdol Rahim, Alhassan Salami Tijani, and Farah Hanun Shukri. Simulation analysis of the effect of temperature on overpotentials in pem electrolyzer system. *Journal of Mechanical Engineering*, 12(1):47–65, 2015.
- [29] Paulo Ribeirinha, M Boaventura, Jose M Sousa, and Adélio Mendes. Multifunctional hybrid sorption-enhanced membrane reactor. *Hydrogen Production, Separation and Purification for Energy*, 2017.
- [30] Diogo MF Santos, César AC Sequeira, and José L Figueiredo. Hydrogen production by alkaline water electrolysis. *Química Nova*, 36(8):1176–1193, 2013.
- [31] Mark Schiller. Hydrogen energy storage: The holy grail for renewable energy grid integration. *Fuel Cells Bulletin*, 2013(9):12–15, 2013.
- [32] Kim Shiflett. *Liquid Hydrogen-the Fuel of Choice for Space Exploration*, říjen 2015. (Citováno dne: 12. 11. 2018), Dostupné z: <https://www.nasa.gov/sites/default/files/2013-1875b.jpg>.
- [33] Abolfazl Shiroudi, Seyed Reza Hosseini Taklimi, Seyed Ahmad Mousavifar, and Peyman Taghipour. Stand-alone pv-hydrogen energy system in taleghan-iran using homer software: optimization and techno-economic analysis. *Environment, development and sustainability*, 15(5):1389–1402, 2013.
- [34] B Shyam and P Kanakasabapathy. Large scale electrical energy storage systems in india-current status and future prospects. *Journal of Energy Storage*, 18:112–120, 2018.
- [35] Fatih Sorgulu and Ibrahim Dincer. A renewable source based hydrogen energy system for residential applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(11):5842–5851, 2018.
- [36] Atthero s.r.o. *Skladování vodíku*, březen 2013. (Citováno dne: 12. 11. 2018), Dostupné z: <http://www.h2shop.cz/index.php?p=article&id=17>.
- [37] DLR Stuttgart. *Metal hydrides store faster with graphite*, duben 2016. (Citováno dne: 17. 11. 2018), Dostupné z: [http://forschung-energiespeicher.info/en/projektschau/gesamtliste/projekt-einzelansicht/95/Metallhydride\\_speichern\\_schneller\\_mit\\_Graphit/](http://forschung-energiespeicher.info/en/projektschau/gesamtliste/projekt-einzelansicht/95/Metallhydride_speichern_schneller_mit_Graphit/).
- [38] Hanzal J. Tuček V., Dvoříková L. Vodík, Česká asociace technických plynů, 2004.



- [39] Whoisjohngalt. *Hydrogen tank*, duben 2018. (Citováno dne: 12. 11. 2018), Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogen\\_tank#/media/File:Hydrogen\\_tanks\\_for\\_Toyota\\_Mirai.png](https://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogen_tank#/media/File:Hydrogen_tanks_for_Toyota_Mirai.png).
- [40] Thomas A Zawodzinski, Zhijiang Tang, and Nelly Cantillo. The evolution of fuel cells and their components. *The Chemistry of Membranes Used in Fuel Cells: Degradation and Stabilization*, pages 1–18, 2018.
- [41] JZ Zhang, J Li, Y Li, and Y Zhao. Established methods based on compression and cryogenics. *Hydrogen–Generation, Storage, and Utilization, John Wiley & Sons Inc, Hoboken, USA*, pages 75–90, 2014.